

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

**Hodnocení změn krystalinity celulózy v termicky
ošetřeném dřevě**

Bakalářská práce

Autor: Jakub Ťoupal

Vedoucí práce: Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

2022

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jakub Ťoupal

Dřevařství
Zpracování dřeva

Název práce

Hodnocení změn krystalinity celulózy v termicky ošetřeném dřevě

Název anglicky

Assessment of cellulose crystallinity changes in thermally treated wood

Cíle práce

Záměrem této bakalářské práce je vytvoření literárního přehledu na téma termodřevo se zaměřením na změny jeho hlavních složek a chemické struktury vlivem působení vysoké teploty při výrobních technologiích. Experimentální část práce pak konkrétně zacílí na hodnocení změn krystalinity celulózy termicky ošetřeného dřeva pomocí infračervené spektroskopie (FT-IR).

Metodika

1. Literární přehled dané problematiky: Trvanlivost dřeva a principy jeho ochrany, historie a současnost výroby termodřeva, certifikace, vlastnosti, aplikace, přehled změn probíhajících ve dřevě při tepelném působení (březen – září 2021).
2. Metoda infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR) (září 2021).
3. Experimentální část: Návrh experimentu, stanovení stupně krystalinity termodřeva pomocí FT-IR (říjen 2021 – leden 2022).
4. Zpracování výsledků a jejich interpretace (únor 2022).
5. Závěr se stěžejními výstupy práce a doporučení pro praxi (březen 2022).

Doporučený rozsah práce

40 stran

Klíčová slova

Termická modifikace, celulóza, stupeň krystalinity, infračervená spektroskopie

Doporučené zdroje informací

- COST Action E22. 2004. Environmental Optimisation of Wood Protection. Proceedings of the Final Conference, 22-23 March 2004, Estoril Portugal. COST Office, 260 s. ISBN 9289800348.
- Esteves, B.M., Pereira H.M. 2009. Wood modification by heat treatment. A review. *BioResources*, 4(1), 370–404. ISSN: 1930-2126.
- Finnish ThermoWood Association. 2003 ThermoWood Handbook [online]. Helsinki, Finland: ThermoWood Association, 66 s.
- Kačíková, D., Kačík, F. 2011. Chemické a mechanické zmeny dreva pri termickej úprave. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 71 s. ISBN 978-80-228-2249-7.
- Reinprecht, L., Vidholdová, Z. 2008. Termodrevo – príprava, vlastnosti a aplikácie. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 89 s. ISBN 978-80-228-1920-6.
- Sikora, A., Kačík, F., Gaff, M. et al. 2018. Impact of thermal modification on color and chemical changes of spruce and oak wood. *Journal of Wood Science*, 64, 406–416. ISSN 1435-0211.
- Tribulová, T., Kačík, F., Evtuguin, D.V., Čabalová, I. 2017. Application of analytical techniques to study chemical structure of degraded wood components. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, Vědecká monografie, 99 s. ISBN 978-80-228-3000-3.
-

Předběžný termín obhajoby

2021/22 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Konzultant

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 21. 1. 2022

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 4. 2. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

Děkan

V Praze dne 30. 03. 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Hodnocení změn krystalinity celulózy v termicky ošetřeném dřevě** vypracoval samostatně pod vedením paní Ing. Terezy Jurczykové, PhD. a použil jen prameny, které uvádím v seznamu použitých zdrojů. Jsem si vědom, že zveřejněním bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách v platném znění, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Praze dne 9.4.2022

.....

Řoupal Jakub

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval paní Ing. Tereze Jurczykové, PhD., vedoucí mé bakalářské práce, za věnovaný čas a odborné rady, které mi během zpracování bakalářské práce poskytla. Taktéž bych rád poděkoval paní Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za pomoc při praktické části této práce. V neposlední řadě, bych rád poděkoval své rodině a přítelkyni, kteří mě po celou dobu podporovali.

Abstrakt

Jednou z metod na ochranu dřeva je termická modifikace, která využívá působení zvýšené teploty. Dochází tak k chemickým změnám hlavních složek dřeva, zároveň se mění mechanické a fyzikální vlastnosti. Tato bakalářská práce se zaměřuje na hodnocení změn krystalinity celulózy lipového dřeva vlivem termické modifikace. V práci je uvedena historie termické modifikace a jaké výrobní postupy se používají dnes. Dále práce obsahuje kapitoly o změnách fyzikálních a mechanických vlastností termicky modifikovaného dřeva oproti dřevu neošetřenému či teoretický rozbor změn v chemické struktuře dřeva způsobený vlivem rostoucí teploty, převážně pak změn ve struktuře celulózy a s tím související hodnocení stupně její krystalinity pomocí různých instrumentálních metod. Pro zpracování praktické části byly využity 2 sady lipového dřeva o různých hustotách (lípa X = $485 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, lípa Y = $541 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Sada obsahovala vždy referenční vzorek, vzorek modifikovaný při 165 °C a 210 °C. Každý vzorek dřeva bylo nutné nejprve dezintegrovat, homogenizovat a extrahovat ho v ethanol-toluenové směsi. Dalším krokem byla izolace celulózy dle Seiferta, vytvoření celulózové pelety a analýza pomocí FT-IR spektroskopie. Dle výsledků, krystalická část celulózy ve dřevě vlivem termické modifikace opravdu vzrostla. Výsledky TCI (celkového indexu krystalinity) byly u vzorku lípy X: 1,63 (ref. vzorek), 1,76 (165 °C) a 1,83 (210 °C). Výsledky LOI (indexu laterárního řádu) byly u vzorku Y: 0,68 (ref. vzorek), 0,72 (165 °C) a 0,95 (210 °C). Tyto hodnoty nám dokazují, že nastala degradace hemicelulóz a méně uspořádané oblasti celulózy, a tím pádem došlo k nárůstu krystalinity. Taktéž získané výsledky potvrdily a objasnilly snížení některých fyzikálně-mechanických vlastností těchto vzorků termicky modifikovaného dřeva, které byly již dříve zkoumány. Jak je známo, termicky modifikované dřevo se jako konstrukční dřevo nevyužívá, ale je odolnější vůči biotickým a abiotickým činitelům. A protože je rostlé lipové dřevo málo odolné vůči napadení červotočem, je termická modifikace velmi vhodným způsobem jeho ochrany.

Klíčová slova: termická modifikace, celulóza, stupeň krystalinity, infračervená spektroskopie

Abstract

One method of wood protection is thermal modification, which uses the effect of elevated temperature. This results in chemical changes to the main components of the wood, while at the same time mechanical and physical properties are changed. This bachelor thesis focuses on the evaluation of changes in the crystallinity of lime wood cellulose due to thermal modification. The history of thermal modification and what production processes are used today are presented in the thesis. Furthermore, the thesis contains chapters on the changes in physical and mechanical properties of thermally modified wood compared to untreated wood or theoretical analysis of changes in the chemical structure of wood caused by the influence of increasing temperature, mainly changes in the structure of cellulose and the related assessment of the degree of its crystallinity using various instrumental methods. Two sets of linden wood of different densities (linden X = $485 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, linden Y = $541 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) were used for the practical part. The set always contained a reference sample, a sample modified at $165 \text{ }^\circ\text{C}$ and $210 \text{ }^\circ\text{C}$. Each wood sample had to be first disintegrated, homogenized and extracted in an ethanol-toluene mixture. The next step was the isolation of cellulose according to Seifert, formation of cellulose pellet and analysis by FT-IR spectroscopy. According to the results, the crystalline part of cellulose in wood really increased due to thermal modification. The results of TCI (total crystallinity index) were 1.63 (ref. sample), 1.76 ($165 \text{ }^\circ\text{C}$) and 1.83 ($210 \text{ }^\circ\text{C}$) for the lime X sample. The LOI (lateral order index) results for sample Y were: 0.68 (ref. sample), 0.72 ($165 \text{ }^\circ\text{C}$) and 0.95 ($210 \text{ }^\circ\text{C}$). These values show us that there was degradation of hemicelluloses and less ordered regions of cellulose and hence an increase in crystallinity. Also, the results obtained confirmed and clarified the reduction of some physico-mechanical properties of these thermally modified wood samples, which were previously investigated. As is known, thermally modified wood is not used as structural wood, but it is more resistant to biotic and abiotic agents. And since the growing lime wood is not very resistant to worm infestation, thermal modification is a very suitable way to protect it.

Key words: thermal modification, cellulose, degree of crystallinity, infrared spectroscopy

Obsah

Úvod.....	13
1 Trvanlivost a principy ochrany dřeva.....	14
1.1 Trvanlivost dřeva	14
1.2 Ochrana dřeva	15
1.2.1 Fyzikální ochrana dřeva	16
1.2.2 Konstrukční ochrana dřeva.....	16
1.2.3 Chemická ochrana dřeva	16
1.2.4 Modifikační ochrana dřeva.....	17
1.2.4.1 Ochrana dřeva termickou modifikací.....	17
2 Historie a současná výroba termicky modifikovaného dřeva.....	18
3 Termická modifikace.....	21
3.1 Postupy jednotlivých procesů výroby	22
3.1.1 ThermoWood (Finsko).....	22
3.1.2 PlatoWood (Nizozemsko)	23
3.1.3 Rectification / Bois Perdure (Francie).....	24
3.1.4 OHT - Oil Heat Treated wood (Německo).....	25
3.2 Používané dřeviny	25
3.3 Ochranné známky a certifikace.....	26
3.3.1 Certifikace kvality výrobního procesu	27
3.3.2 Biologická odolnost (certifikát KOMO®)	27
3.3.3 Certifikát BRE o životnosti materiálu	28
3.3.4 Certifikát CE.....	28
3.3.5 Certifikát PEFC o původu vstupního materiálu	28
3.3.6 FFCS (Finnish Forest Certification System).....	29
3.4 Aplikace	29
4 Vlastnosti termicky modifikovaného dřeva.....	29
4.1 Mechanické vlastnosti	29
4.1.1 Pevnost	30
4.1.2 Rázová houževnatost.....	31

4.1.3	Tvrdość.....	32
4.2	Fyzikální vlastnosti	32
4.2.1	Hygroskopicitá	32
4.2.2	Hustota.....	32
4.2.3	Rozměrová stabilitá	33
4.2.4	Barva a vůně.....	33
5	Chemické změny způsobené termickou modifikací.....	34
5.1	Celulóza.....	35
5.2	Hemicelulóza.....	37
5.3	Lignin	38
5.4	Extraktivní látky.....	40
6	Krystalinitá celulózy.....	40
7	Hodnocení krystalinity celulózy.....	42
7.1	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)	43
8	Experimentální část	46
8.1	Metodika	47
8.1.1	Vzorky dřeva - Lípa srdčitá (malolistá) – <i>Tilia cordata Mill</i>	47
8.1.2	Příprava vzorků	47
8.1.2.1	Termická modifikace	48
8.1.2.2	Klimatizování.....	48
8.1.3	Extrakce dřeva	48
8.1.4	Izolace celulózy dle Seiferta.....	49
8.1.5	Stanovení dalších složek dřeva.....	51
8.1.5.1	Lignin	51
8.1.6	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)	51
8.1.7	Stanovení stupně krystalinity a dalších parametrů	52
9	Výsledky a diskuse	53
10	Závěr.....	63
11	Seznam literatury a použitých zdrojů	67
11.1	Literární zdroje	67
11.2	Internetové zdroje.....	77

Seznam obrázků

Obrázek 1: Objem produkce termicky modifikovaného dřeva společnosti ThermoWood od roku 2001 do 2020.....	20
Obrázek 2: Jednotlivé fáze výrobního procesu termicky upraveného dřeva - ThermoWood®	23
Obrázek 3: Zařízení pro termickou modifikaci procesem výroby OHT	25
Obrázek 4: Podíl modifikovaných dřevin Thermowoodu v letech 2001–2018 ...	26
Obrázek 5: Pevnost v tahu referenčního a termicky upravených vzorků (jedle, lípa, buk)	31
Obrázek 6: Barva smrkového dřeva při jednotlivých teplotách modifikace.....	33
Obrázek 7: Termická degradace hlavních složek dřeva.....	34
Obrázek 8: Strukturní vzorec celulózy.....	35
Obrázek 9: Levoglukózan (1,6-anhydro- β -D-glukopyranóza)	37
Obrázek 10: Obrázek 10: Trojklonná krystal. soustava celulózy I α , jednoklonná krystal. soustava celulózy I β	42
Obrázek 11: Návrh experimentu	46
Obrázek 12: Lípa X – referenční vzorek.....	50
Obrázek 13: Lípa X – vzorek termicky modifikovaný při 165 °C.....	50
Obrázek 14: Lípa X – vzorek termicky modifikovaný při 210 °C.....	51
Obrázek 15: FT-IR spektra Seifertovy celulózy izolované ze série vzorků Lípa X - referenční termicky neošetřený vzorek (červeně), termicky modifikovaný vzorek při 165 °C (fialově), termicky modifikovaný vzorek při 210 °C (modře)	54
Obrázek 16: FT-IR spektra Seifertovy celulózy izolované ze série vzorků Lípa X - referenční termicky neošetřený vzorek (modře), termicky modifikovaný vzorek při 165 °C (fialově), termicky modifikovaný vzorek při 210 °C (červeně).....	55

Seznam tabulek

Tabulka 1: Chemický rozbor analyzovaných vzorků dřeviny	53
Tabulka 2: Výpočty parametrů TCI, LOI, HBI a amorfních oblastí jednotlivých vzorků celulózy (celkový index krystalinity (TCI), index laterálního řádu (LOI), intenzita vodíkové vazby (HBI), amorfní oblasti)	56
Tabulka 3: Stanovená absorpance v charakteristických oblastech FT-IR spekter jednotlivých vzorků celulózy	57
Tabulka 4: Změny fyzikálně-mechanických vlastností tepelně ošetřeného lipového dřeva při teplotách 165 °C a 210 °C ve srovnání s referenčním neošetřeným dřevem.....	60

Seznam použitých zkratek a symbolů

FSC - Forest Stewardship Council

FFCS - Finnish Forest Certification System

ITWA - International ThermoWood Association

TWA - ThermoWood Association

OHT - Oil Heat Treated Wood

FT-IR - Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací

PEFC - Programme for the Endorsement of Forest Certification

BRE - Building Research Establishment

ASE - Anti-swelling efficiency

(Účinnost modifikace proti bobtnání v důsledku příjmu vody)

TCI - Celkový index krystalinity

LOI - Index laterálního řádu

HBI - Intenzita vodíkové vazby

CI - Index krystalinity

NMR - Nukleární magneticko-rezonanční spektroskopie

XRD - Rentgenová difrakce

cm⁻¹ - Reciproké centimetry

MOR - Modulus of rupture (Pevnost v ohybu)

MOE - Modulus of Elasticity (Dynamický modul pružnosti)

Úvod

Dřevo bylo, je a bude jedním z nepostradatelných materiálů na naší planetě. S postupným vývojem člověka se dřevo začalo využívat různě, ať už jako palivové dříví či jako konstrukční materiál a vzhledem k jeho dostupnosti a vlastnostem se dřevo stalo právě jedním z nejvíce používaných materiálů. Dnes dřevo opět vstupuje, vůči jiným materiálům, do popředí, a to díky dnešní společnosti, která se navrácí zpět k přírodě a ekologii. Specifickou vlastností dřeva, omezující jeho hospodárnost při použití, je jeho biologická rozložitelnost. Významem ochrany dřeva je zajistit vysokou kvalitou suroviny optimální náklady na celou dobu životnosti pro jakýkoli druh dřevěné konstrukce (COST Action E22, 2004).

Dnes již existuje celá řada modifikací dřeva a každá je založena na jiném principu a postupu. Právě jednou z těchto metod na ochranu dřeva je termická modifikace, kterou se tato bakalářská práce zabývá. Působení vyšších teplot na dřevo je známo již od začátku 20. století a postupnými kroky jsme se dopracovali až do dnešní fáze, kdy máme několik industrializovaných výrobních postupů a další jsou v procesu vývoje. Termická modifikace je tedy metoda, která má minimální dopad na životní prostředí.

Vlivem zvýšené teploty při úpravě dřeva dochází k chemickým změnám jeho hlavních složek a extraktivních látek. To má za následek snížení hygroskopicity nebo vyšší odolnost vůči biotickým činitelům. Dochází i ke změnám mechanických a fyzikálních vlastností. Nevýhodou však bývá snížení jeho pevnosti a tím i ztráta využití jako konstrukčního materiálu. Jak uvádí Kačík a Kačíková (2009), chemické změny, které nastávají vlivem termické modifikace taktéž způsobují změny v krystalické a amorfni části celulózy. Právě krystalická oblast má vliv na míru bobtnání dřeva, chemickou odolnost, ohyb, lámavost aj. Cílem této práce je stanovit vliv termické modifikace při teplotách 165 °C a 210 °C na krystalinitu celulózy lipového dřeva a následně zhodnotit dopad této změny na fyzikálně-mechanické vlastnosti takto upraveného dřeva.

1 Trvanlivost a principy ochrany dřeva

Stejně jako jiné materiály i dřevo podléhá degradaci. V nechráněné expozici poměrně rychle degraduje zejména povrch dřeva, kdy se nejdříve projevují estetické defekty, jako jsou změny barvy a drsnosti povrchu. Avšak z hlediska bezpečnosti a spolehlivosti stavebních konstrukcí je nejvýznamnějším faktorem nebezpečí napadení dřeva dřevokaznými houbami, dřevokazným hmyzem, poškození požárem, ale i významné tvarové změny spojené s přirozenými procesy bobtnání a sesychání. Voda ve formě kapalné a plynné je hlavním faktorem, který obecně významně ovlivňuje degradační procesy ve dřevě. Mechanismus a rychlost degradačních procesů dřeva dokážeme účinně ovlivnit vhodnými metodami a technologiemi na jeho ochranu (Daňková a kol., 2014).

Ochrana dřeva vůči biotickým a abiotickým vlivům a znehodnocením je jedním ze základních úkolů pro jeho ekonomické a ekologické využití jako vzácného zdroje suroviny. Tento aspekt je čím dál důležitější vzhledem k omezenosti jeho zdrojů, zachování lesů jako důležitého ekologického faktoru a v neposlední řadě z důvodu stoupajících cen dřeva jako materiálu na výrobu dřevostaveb, konstrukcí, nábytku, interiérového zařízení atd. (Reinprecht a Pánek, 2016).

1.1 Trvanlivost dřeva

Ve vhodných podmínkách má dřevo životnost po staletí. Trvanlivost dřeva je závislá na vlivu dvou hlavních skupin druhů faktorů: interních a externích. Mezi interní řadíme charakteristiky dřeva: chemická a fyzikální stavba dřeva. Ze základních stavebních složek dřeva je to kombinace celulózy, ligninu a hemicelulózy, která definuje míru trvanlivosti, tedy odolnost vůči útoku mikroby a pevnost. Přesto podléhá každé dřevo dřív nebo později zkáze. Aby byla správně určena trvanlivost dřeva, je důležité posuzovat, v jakém prostředí a k jakému účelu bude využito. Tím se dostáváme k externím faktorům, které ovlivňují trvanlivost dřeva. Ta je závislá na prostředí, ve kterém je dřevo umístěno. Vlhkost, vzduch, výživa, výskyt mikrobiologických organismů (houby, hmyz a plísně),

teplota, výskyt záření (např. UV, IR) jsou faktory, které nezávisle na sobě ovlivňují stabilitu (Kaplan, 2020).

Trvanlivost dřeva je možné definovat jako přirozenou odolnost vůči činitelům, kteří způsobují jeho rozklad a degradaci na kterékoli ze strukturálních hladin dřeva (Reinprecht a Pánek, 2016). Jednotliví dřevoznehodnocující činitelé působí na dřevo často specificky, což je dané právě odlišnostmi ve struktuře dřeva a v konkrétních expozicích. Například někteří působí pouze na jehličnatém nebo listnatém dřevě, v interiéru nebo v exteriéru, v zimě nebo v létě či například v severní nebo v jižní Evropě apod. (Reinprecht, 2008). Dřevo má ve srovnání s jinými materiály používanými v průmyslu řadu výhod, ale i některé nevýhody

Díky jeho kladným vlastnostem, jako je například pevnost, pružnost a snadná opracovatelnost, má široké spektrum využití a najdeme ho skoro ve všech odvětvích, počínaje od oblasti medicíny až po sportovní náčiní. Jelikož jde o přírodní materiál, samozřejmě vedle zmíněných kladů tohoto materiálu nalezneme i záporny, jako je například choulostivost k napadení biotickými škůdci a dřevokaznými houbami, změny tvarů, které jsou důsledkem bobtnání a sesychání a také například nízká životnost, která je způsobena nevhodným výběrem dané dřeviny pro její účel nebo špatný výběr povrchové úpravy či žádná povrchová úprava daného výrobku (Hodovská, 2021). Přirozená trvanlivost dřeva, nám znázorňuje, jak jsou jednotlivé druhy dřevin schopny zachovat si své původní vlastnosti i tehdy, pokud se vyskytují v podmínkách vhodných pro rozvoj dřevokazných škůdců (Houšková, 2017). Přirozená trvanlivost dřeviny vůči biotickým škůdcům se dělí na napadení houbami (5 tříd), napadení dřevokazným hmyzem (3 třídy) a napadení termity a mořskými škůdci (3 třídy).

1.2 Ochrana dřeva

Dřevo se používá při stavbě obydlí, v dopravě, průmyslu, zemědělství, při výrobě nábytku i uměleckých děl. Životnost dřevařských výrobků závisí hlavně na druhu dřeviny, způsobů jeho ochrany, designu, expozice a údržby. Na základě poznání škůdců dřeva a mechanismů jeho poškození (povětrnostními vlivy, požárem, agresivními chemikáliemi,

dřevokaznými houbami, plísněmi, dřevokazným hmyzem a jinými činiteli) jsme schopni dřevo lépe ochraňovat, a tím prodloužit i jeho životnost (Reinprecht, 2008).

Abychom dosáhli prodloužené životnosti výrobků ze dřeva, je zapotřebí zvolit správnou ochranu. Fyzikální a konstrukční metody ochrany dřeva stále nezabraňují aktivitě dřevokazných činitelů. Z tohoto důvodu je nutné řešit ochranu dřeva komplexně a zvolit vhodnou chemickou nebo modifikační ochranu dřeva (Reinprecht a Vidholdová, 2008). Ke zvýšení trvanlivosti dřeva se v dnešní době využívá hned několik možností – fyzikální, konstrukční, chemická a modifikační ochrana dřeva. Chránit dřevo před biotickými a abiotickými činiteli je velmi důležité, neboť napadání dřevěných konstrukcí a komodit hmyzem má v některých regionech Evropy velký ekonomický dopad (COST Action E22, 2004).

1.2.1 Fyzikální ochrana dřeva

Fyzikální ochrana dřeva představuje souhrn ochranných opatření, kterými ve dřevě a v jeho bezprostřední blízkosti vytváříme takové podmínky, které zamezí tomu, aby bylo dřevo napadeno biotickými škůdci. Fyzikální metody můžeme použít jako preventivní, ale zároveň i jako likvidační opatření ve dřevě, které již je znehodnoceno dřevokaznými škůdci. Základní metody využívají zejména regulaci vlhkosti a teploty ve dřevěném prvku (Houšková, 2017).

1.2.2 Konstrukční ochrana dřeva

Podstatou je zamezení dlouhodobé vysoké vlhkosti dřevěných konstrukcí. To znamená, že by dřevo mělo být uloženo v takové expozici, kde je působení biotických činitelů omezené nebo vyloučené. V praxi to znamená omezit nebo vyloučit zdroje vlhkosti (Reinprecht a Vidholdová, 2008).

1.2.3 Chemická ochrana dřeva

Principem chemické ochrany dřeva je, že se na daný dřevěný prvek nanese vhodnou aplikací toxické přípravky, tzv. biocidy, které zvýší jeho odolnost a trvanlivost vůči biotickým činitelům. Dle typu škůdců, proti kterým chceme dřevo chránit, volíme

fungicidy (chemikálie proti dřevokazným houbám), insekticidy (chemikálie proti dřevokaznému hmyzu) aj. Ochrana dřeva chemikáliemi může mít na biotické činitele preventivní i likvidační účinky, nutno ale zmínit, že k aplikaci chemikálií se uchylujeme pouze tehdy, pokud veškeré konstrukční a fyzikální principy a metody byly již vyčerpány nebo je nelze použít (Houšková, 2017). Chemikálie, které využíváme pro ochranu dřeva a dřevěných výrobků mohou mít nepříznivý dopad na jejich vlastnosti i na životní prostředí (Tribulová a kol., 2017).

1.2.4 Modifikační ochrana dřeva

Úlohou modifikace dřeva je zlepšit trvanlivost a vybrané vlastnosti. Záměrně se mění struktura dřeva s cílem zlepšit technicky - funkční vlastnosti. Do modifikační ochrany dřeva zahrnujeme úpravu chemickou, enzymatickou a termickou (Reinprecht a Vidholdová, 2008). Právě úpravou dřeva pomocí termické modifikace se tato práce zabývá.

1.2.4.1 Ochrana dřeva termickou modifikací

Dřevo jako obnovitelný materiál, jak už bylo výše uvedeno, je ideálním stavebním materiálem, se kterým se snadno pracuje a nabízí výhody, jako je vysoký poměr pevnosti k hmotnosti a nižší spotřeba energie na zpracování. Avšak rozměrová nestabilita je jednou z jeho hlavních nevýhod, zejména pro konstrukční použití. Kromě toho je také náchylný k degradaci houbami a zvětrávání. Tyto nedostatky lze minimalizovat tím, že se hydrofilní dřevo stane hydrofobním, přičemž tepelná úprava je pro tento účel široce používanou modifikační metodou (Kačíková a kol., 2021). Efektivní využití tepelné úpravy dřeva vyžaduje hluboké pochopení vyvolaných chemických modifikací. To je nezbytným předpokladem, aby se předešlo problémům s řízením procesu a aby se na trh dostalo vysoce kvalitní ošetřené dřevo s přesně stanovenými vlastnostmi (Candelier a kol., 2016).

Působení zvýšené teploty na dřevo způsobuje změny jeho hlavních složek a extraktivních látek. Chemické, fyzikálně-chemické a fyzikální změny ovlivňují další vlastnosti dřeva, které umožňují jeho lepší využití v praxi. Termické působení snižuje rovnovážnou vlhkost dřeva, zvyšuje rozměrovou stabilitu a trvanlivost. Termicky

upravené dřevo má tmavší barvu, podobně tropickým dřevinám, což je výhodné při některých aplikacích. Na druhé straně termické působení zhoršuje mechanické vlastnosti dřeva, zejména statickou a dynamickou pevnost v ohybu. Změny, které nastávají ve dřevě způsobené termickou modifikací rozšiřují oblasti jeho použití, např. na parkety, obklady, okna, dveře, nábytek, hudební nástroje apod. Pokles pevnostních vlastností při termické degradaci jednotlivých složek dřeva však znevýhodňuje jeho použití jako konstrukčního a stavebního materiálu (Kačíková a Kačík, 2009). Změny vlastností termicky upraveného dřeva a jeho chemického složení je podrobně rozebráno v dalších samostatných kapitolách této práce. Hill (2006) uvádí, že v důsledku tepelné modifikace dochází k chemickým změnám makromolekulárních složek, díky kterým se mění fyzikální a biologické vlastnosti dřeva. Tyto změny zahrnují:

- zlepšení rozměrové stability,
- snížená hygroskopicitata,
- vyšší odolnost vůči biotickým činitelům,
- snížení rázové houževnatosti,
- snížená odolnost proti oděru,
- zlepšení estetické stránky – barva (ztmavnutí), lesk, textura.

2 Historie a současná výroba termicky modifikovaného dřeva

Využití zuhelnatění povrchu dřeva, aby bylo odolnější vůči vlhkosti, sahá až do starověkého Egypta. Zuhelnatělý povrch vytváří ochrannou vrstvu, která zlepšuje biologickou odolnost dřeva. Ve Finsku se tato metoda používala k ochraně podzemní části kůlů na seno a sloupků plotů proti vlhkost v půdě. Dalo by se říci, že zuhelnatělý povrch dřeva na otevřeném ohni byl prvním krokem k tepelné úpravě dřeva (Finnish Thermowood Association, 2021).

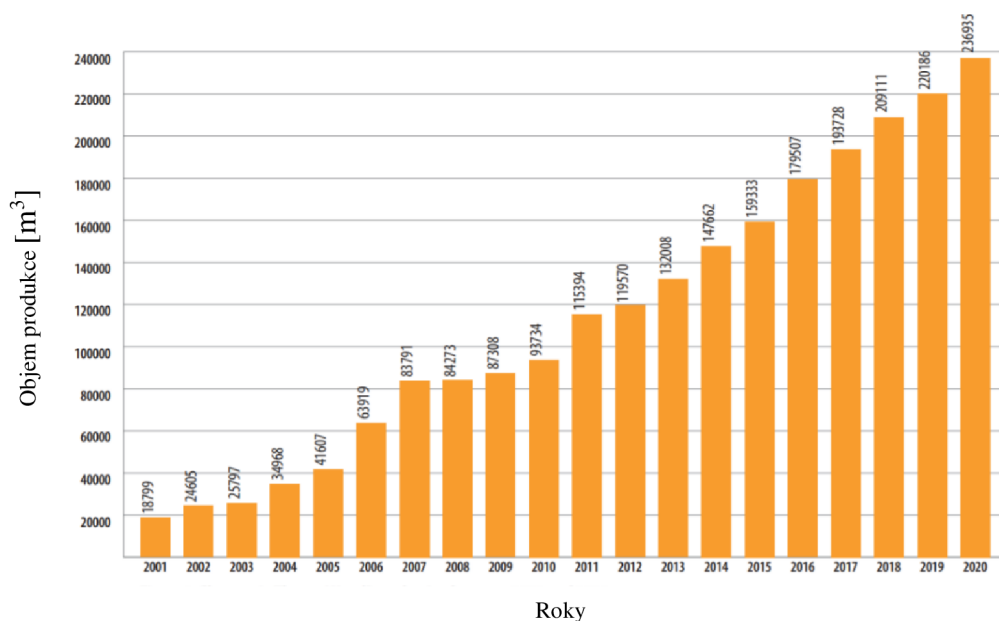
První zprávy o tepelné úpravě dřeva se datují až do roku 1915, kdy Harry Tiemann byl jedním z prvních, který představil účinky vysokoteplotní úpravy na fyzikální vlastnosti dřeva (Hill, 2006). Prokázal, že sušení při vysokých teplotách snižuje rovnovážnou vlhkost a následné bobtnání dřeva (Esteves a Pereira, 2009), zde zahřívají

vzduchem vysušené dřevo v přehřáté páře na 150 °C. Ve 30. a 40. letech 20. století tento výzkum pokračoval (Hill a kol., 2021). Kollman (1936) využíval vysokou teplotu a lisování za tepla a nazval tento proces „Lignostone“. Podobný výrobek byl z vrstveného lisovaného dřeva prodáván v Německu pod názvem „Lignifol“ (Esteves a Pereira, 2009). Stamm a Hansen (1937) sledovali pokles rovnovážné vlhkosti, bobtnání a sesychání dřeva při ohřevu v různých plynech. Při termickém působení dochází také ke zlepšení rozměrové stability dřeva. Tehdejší výsledky výzkumu však nebyly využity v praxi, pravděpodobně kvůli nedostatku kvalitní suroviny (Kačík a Kačíková, 2011). Podobný produkt byl vytvořen i v USA, kdy Seborg a kol. (1945) tento proces nazvali „Staypack“. Další proces popsal Stamm a kol. (1946), kde pomocí tepelné úpravy dosáhli zvýšení rozměrové stability dřeva bez zhuštění, tento proces nazvali „Staybwood“ (Esteves a Pereira, 2009). Tato technologie spočívala v ohřevu dřeva, které bylo ponořeno pod roztavený kov při teplotách mezi 160 až 260 °C. Tato technologie však nebyla příliš úspěšná. Pokračoval tak další výzkum v 70. a 80. letech 20. století v Německu (Hill a kol., 2021), Burmester (1973), studoval účinky teploty, tlaku a vlhkosti na vlastnosti dřeva v uzavřeném systému a proces byl pojmenován Feuchte-Wärme-Druck (FWD), ten však nebyl nikdy ve větším měřítku industrializován (Sandberg a Kutnar, 2015). Poté zájem o tepelnou modifikaci postupně narůstal. Tento zvýšený zájem v Evropě byl zejména způsoben obavami o životní prostředí a zavedení legislativy, jako je např. Evropská směrnice o biocidech dalším důvodem je snížená produkce trvanlivé dřevní suroviny (Kačík a Kačíková, 2011) nebo poptávka po udržitelných stavebních materiálech s cílem snížit emise CO₂ a spotřebu energie (Boonstra, 2008).

Teprve situace na trhu se dřevem na přelomu tisíciletí si však vynutila přejít od převážně experimentální fáze do fáze realizační. Přibližně od roku 2000 se na trhu s dřevařskými produkty objevila celá řada komerčních materiálů na bázi tepelně upraveného dřeva se sníženou rovnovážnou vlhkostí (Dejmal, 2017). V současnosti má největší komerční význam zejména pět různých postupů, po jednom ve Finsku (Termowood), v Nizozemsku (Plato Wood), v Německu (OHT – Oil Heat Treatment Wood) a dva ve Francii (Bois Perdure a Rectification). Kromě nich se rozvíjejí novější

technologie jako například v Dánsku (WTT), proces vyvinutý na univerzitě ve Freiburgu (použité teploty 160 až 180 °C), v Rakousku (Huber Holz), v Nizozemsku (FirmoLin) a v Itálii (Termovuoto). Tyto procesy se objevili teprve nedávno a používají se převážně ve výzkumu či průmyslově, ale ne v takové míře jako výše uvedené metody (Gašparík a kol., 2019).

Dnes je například ThermoWood® mezinárodní značkou a její výrobní objemy neustále rostou. Tepelně modifikované dřevo vyrobené procesem ThermoWood® se vyrábí napříč světem, v zemích jako Finsko, Švédsko, Polsko, Portugalsko, Belgie, Turecko, Japonsko, Kanada a Írán. Rozsah využití tepelně upraveného dřeva se rychle rozšířil na pokrytí obkladů a produkty interiérového designu, stavby teras, zahrad apod. (Finnish Thermowood Association, 2021).



Obrázek 1: Objem produkce termicky modifikovaného dřeva společnosti ThermoWood od roku 2001 do 2020.

Zdroj: ITWA, 2021

3 Termická modifikace

Působení vyšší teploty na dřevo může mít různé využití. Lze ho využít za účelem sterilizace dřeva jakožto prvotní ochrany (55-60 °C), dále například při procesu výroby termicky modifikovaného dřeva (160-220 °C), až po jeho spalování zplyňování a pyrolýzu dřeva při teplotách až do 1500 °C (Jurczyková a Kačík, 2020). Tepelná sterilizace se používá hlavně na hubení škůdců ve dřevě. Současný mezinárodní standard tepelné sterilizace dřeva vyžaduje zahřívání dřeva na minimálně 56 °C v jádru po dobu alespoň 30 min. Tepelná sterilizace také snižuje množství terpenů ve dřevě, které přitahují hmyz (Luptáková a Kačík, 2016). Tepelnou modifikací dochází ke změně fyzikálních, mechanických a chemických vlastností, jako je např. rozměrová stabilita, barva, pevnost v ohybu/smyku, tvrdost, biologická odolnost apod. (Ates a kol., 2009). Technologický proces při výrobě termicky modifikovaného dřeva je třeba provádět takovým způsobem, aby bylo, při minimálních ekonomických nákladech, dosaženo žádoucích změn a na minimum byly potlačeny nežádoucí efekty ohřevu dřeva. Toto jsou často protichůdné požadavky, které není snadné splnit ve všech oblastech (Čabalová a kol., 2013).

Tepelná úprava dřeva je tedy definována jako aplikace tepla na dřevo za účelem dosažení co nejlepších vlastností materiálu (Hill, 2006). Termickou úpravou dřeva se rozumí regulované působení vysokých teplot. Významnější regulované řízené změny ve struktuře dřeva nastávají vlivem zvýšené teploty v intervalu od 180 do 280 °C, po dobu 15 minut až 24 hodin. Typ a rozsah změn ve struktuře a ve vlastnostech termicky modifikovaného dřeva je vedle působící teploty ovlivněn i celkovými podmínkami prostředí, tzn. zda se tepelná úprava uskutečňuje v oxidační atmosféře nebo bez přítomnosti vzduchu, jakož i od druhu a vstupní vlhkosti dřeva (Reinprecht, 2008). Při termické modifikaci vznikají znečišťující látky, jak životního, tak i pracovního prostředí a je tedy důležité této nevýhodě věnovat řádnou pozornost. Naopak výhodou je však pro tento proces modifikace, že při výrobě se již jiné nebezpečné látky nevyužívají.

3.1 Postupy jednotlivých procesů výroby

Některé z těchto procesů se zavádějí, výroba jiných je v plném provozu. Používá se několik druhů dřevin, při různých technologických podmínkách, které závisí na druhu dřeviny a finálním způsobu použití. Teploty úpravy se pohybují v rozsahu 160-260 °C, ale rozdíly mezi jednotlivými modifikacemi jsou při použití plynného prostředí (dusík, pára...), vlhkost prostředí, použití olejů apod. (Kačík a Kačíková, 2011). Jednotlivé postupy výroby termicky modifikovaného dřeva jsou patentovány a mají svou ochrannou známku v dané zemi.

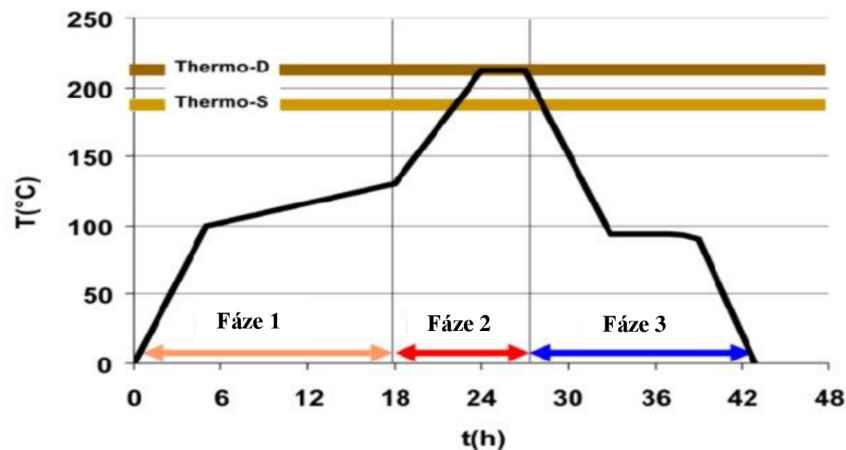
3.1.1 ThermoWood (Finsko)

Výrobní proces ThermoWood® je vhodný jak pro tvrdé dřevo, tak i pro to měkké. Proces je vždy optimalizován a řízen podle použitého druhu dřeviny. Na začátku procesu se z materiálu připraví jednotlivé svazky, které dále putují do pece. Během termické modifikace je dřevo chráněno pomocí páry, která také ovlivňuje trvalé změny, které probíhají ve dřevě. Proces ThermoWood® lze rozdělit do tří hlavních fází:

1. Sušení při vysoké teplotě - pec se rychle zahřeje na 100 °C. Poté je teplota postupně zvyšována na požadovanou úroveň. Během tohoto procesu dřevo vysychá a jeho vlhkost klesá na nulu.
2. Tepelná úprava - po sušení při vysoké teplotě je v peci udržována konstantní teplota a dochází k vlastní úpravě.
3. Chlazení/klimatizace - během poslední fáze se teplota v peci snižuje, současně je zapojen systém rozstříkávání vody. Když je teplota dostatečně nízká, obsah vlhkosti dřeva se pomocí vody a páry zvyšuje, aby se zlepšila jeho obrobiteľnosť a rozměrová stálost. Po této fázi je obsah vlhkosti produktů ThermoWood® 4-7 % (Finnish Thermowood Association, 2021).

ThermoWood v této době nabízí 2 možné varianty:

- **Thermo-D** - tato varianta se používá v exteriéru, kde je požadována vysoká stabilita a odolnost. Pro jehličnaté dřeviny se používá teplota, při procesu výroby 212 °C a pro listnaté 200 °C (Finnish Thermowood Association, 2003).
- **Thermo-S** - takto modifikované dřevo se používá v interiéru, kde je důležitý vzhled a stabilita, která je důležitou vlastností při konečném použití. Pro výrobu této varianty je pro jehličnaté dřeviny využívána teplota 190 °C a pro listnaté 185 °C (Finnish Thermowood Association, 2003).



Obrázek 2: Jednotlivé fáze výrobního procesu termicky upraveného dřeva - ThermoWood®

Zdroj: Cai, 2020

3.1.2 PlatoWood (Nizozemsko)

Tento proces úpravy dřeva je využíván v Nizozemsku, kde se používá rychle rostoucí dřevo z udržitelně obhospodařovaných lesů FSC (Forest Stewardship Council). Prostřednictvím jedinečného a patentovaného zušlechťovacího procesu se dřevo vaří, suší a vypaluje. Druh, tloušťka či konečné použití výrobku ovlivňuje dobu tohoto procesu. Topným médiem může být ohřátý vzduch nebo horká pára. Celý postup obsahuje 4 kroky (Platowood, 2021):

1. Termolýza – v autoklávu se dřevo ohřívá nasycenou párou pod vysokým tlakem. Za předem stanovených podmínek se dřevo ohřeje, po určitou dobu tepelně zpracuje a znovu se ochladí.
2. Po tepelném zpracování je třeba dřevo vysušit. V sušících komorách se dřevo pomalu zahřívá a následně znovu vysuší na cca 8% vlhkost, po dobu 5-21 dnů. V průběhu sušení jednotlivé senzory neustále měří a mapují obsah vlhkosti. Spolu s teplotou sušící komory, relativní vlhkostí a uplynulým časem, tato měření tvoří vstupní parametry, které jsou integrovány v plně automatizovaném operačním programu.
3. Dřevo se opět zahřeje na teplotu od 170 °C do 190 °C po dobu 14 až 16 hodin, v tomto kroku však bez přítomnosti vlhkosti a atmosférických podmínek (Esteves a Pereira, 2009). Za předem stanovených podmínek se dřevo zahřeje, vytvrdí po stanovenou dobu a znovu ochladí. Celková doba trvání této fáze procesu je přibližně 12-16 hodin. Během vytvrzování je nezbytné, aby hladina kyslíku byla nižší než 2 %, především z důvodu prevence požáru.
4. Nakonec se upraví obsah vlhkosti dřeva (3-5 %) v sušící komoře. Tento poslední krok trvá asi tři dny, poté je materiál připraven k použití.

3.1.3 Rectification / Bois Perdure (Francie)

Výrobní proces **Rectification** využívá dřevo o vlhkosti 12 % a tato úprava má jednu fázi. Proces probíhá v peci, při teplotách 200 °C až 240 °C. Zde je využíván dusík, který zaručuje 2% obsah kyslíku (Esteves a Pereira, 2009). Dřevo se při procesu mírně pyrolizuje. Termooxidační reakce ve dřevě probíhají jen v menší míře, čím se převážně zachovává jeho původní pevnost (Reinprecht a Vidholdová, 2008). Tento francouzský modifikační proces je industrializován od roku 1997 a výstupní produkt se prodává pod ochrannou známkou Retiwood (Esteves a Pereira, 2009).

Proces **Bois Perdure** využívá čerstvé dřevo, které je nejprve ošetřeno rychlým sušením pomocí horké páry a horkých spalin vzniklých zvýšením teploty dřeva, při teplotách 200 °C až 240 °C (Esteves a Pereira, 2009).

3.1.4 OHT - Oil Heat Treated wood (Německo)

Proces termické úpravy dřeva se provádí v impregnačním kotli v médiu horkého rostlinného oleje, při výběru rostlinných olejů je důležitá i otázka jejich možné dodatečné polymerace (např. triglyceridů nenasycených mastných kyselin) v termicky modifikovaném dřevě vlivem vzdušného kyslíku. Triglyceridy dokáží částečně pronikat také do buněčných stěn dřeva (Reinprecht, 2008). Ohřev čerstvého dřeva trvá 2 až 4 hodiny při teplotách 180 °C až 200 °C. Úprava trvá společně s vychladnutím přibližně 18 hodin. Olej umožňuje dobrý ohřev a omezuje přístup kyslíku, na druhé straně způsobuje vzrůst hmotnosti o 50 až 70 %, což je při některých aplikacích nevýhodné. Další nevýhodou je to, že často používaný lněný olej má nepříjemný zápach (Esteves a Pereira, 2009).



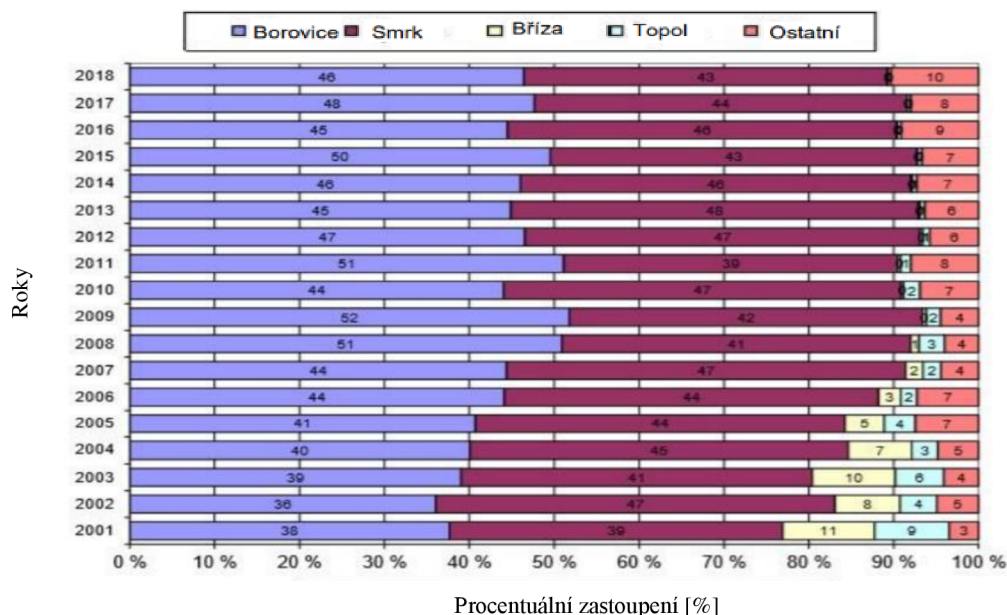
Obrázek 3: Zařízení pro termickou modifikaci procesem výroby OHT

Zdroj: PANNAQ Qijuk. OHT proces, 2021

3.2 Používané dřeviny

Finnish ThermoWood Association (2018) udává, že se pro termickou modifikaci využívají jehličnaté, ale i listnaté dřeviny. Jehličnaté dřeviny jsou zde zastoupeny borovicí (*Pinus sylvestris L.*) a smrkem (*Picea abies L.*), tyto dvě dřeviny tvoří převážnou část modifikovaného dřeva. U listnatých dřevin se využívá, respektive

využívala převážně bříza (*Betula L.*) a topol (*Populus tremula L.*), jejich procentuální podíl se však postupem času snižuje. Zastoupení ostatních dřevin je z celkového objemu velmi malé.



Obrázek 4: Podíl modifikovaných dřevin Thermowoodu v letech 2001–2018

Zdroj: FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2018

3.3 Ochranné známky a certifikace

Jak už bylo výše uvedeno, výrobní postupy termicky modifikovaného dřeva jsou patentovány a mají svou ochrannou známku v dané zemi. Toto dřevo je inovativní výrobek a v souvislosti s tím výrobci certifikují např. původ suroviny, biologickou odolnost, CE označení výrobku či živostnost a charakteristické vlastnosti tohoto výrobku. Je to jakási atestace nebo zkoušení se zárukou dané kvality, kterou tím výrobce garantuje. V posledních desetiletích se celosvětově stupňuje zájem společnosti o ochranu lesů jako nenahraditelné složky životního prostředí. Podnětem tohoto zájmu se stalo ničení a devastace tropických pralesů, významných a nezastupitelných ekosystémů naší planety. Tyto podněty vyžadují zvýšené úsilí při další podpoře udržitelného hospodaření v lesích (PEFC, 2022) a zavádění níže uvedených certifikátů.

Kupříkladu ThermoWood® je majetkem International ThermoWood Association. Ochranná známka je nyní registrována v EU, Švýcarsku, Kanadě, USA, Rusku, Japonsku, Číně, Íránu, Austrálii a na Novém Zélandu. Pouze členské společnosti International ThermoWood Association mají právo používat tyto registrované ochranné známky (ITWA, 2021). Na tento výrobní proces, který je zcela ekologický a využívá jen teplo a vodní páru, dohlíží finská Asociace výrobců ThermoWood® a místní certifikační autority, jako jsou Inspecta a Finotrol Oy. Vstupní materiál pro výrobu ThermoWood pochází z trvale obhospodařovaných finských lesů a je certifikován PEFC certifikátem. Materiál ThermoWood byl testován nizozemskou společností SKH a certifikátem KOMO je doložena jeho 2. třída biologické odolnosti, což je specifikováno jako velmi dobrá biologická odolnost. Na základě stanovené biologické třídy 2 a doložené studie finské University of Technology v Helsinkách o zrychleném zvětrávání a sníženém příčném průhybu byla britskou nezávislou laboratoří BRE (Building Research Establishment) stanovena materiálu ThermoWood minimální životnost 30 let při použití v exteriéru, bez nutnosti aplikace povrchového ošetření (Prokom, 2022).

3.3.1 Certifikace kvality výrobního procesu

System kvality pro výrobu ThermoWood® byl vytvořen ve spolupráci s finskou Asociací výrobců ThermoWood® a stanovuje průmyslový standard pro tento produkt (Prokom, 2022).

3.3.2 Biologická odolnost (certifikát KOMO®)

Vydání certifikátu KOMO společností SKH znamená nezávisle ověřenou kvalitu výrobku. Tato certifikační značka zaručuje, že stavebnictví může důvěřovat kvalitě výrobků, procesů, systémů a služeb. Certifikáty byly vydány pro velmi širokou škálu produktů a procesů. Produkty označené KOMO jsou automaticky v souladu s příslušnými zákony a předpisy pro stavebnictví, jako jsou stavební vyhlášky, vyhlášky na kvalitu půdy a jiné požadavky týkající se kvality a bezpečnosti (Prokom, 2022).

3.3.3 Certifikát BRE o životnosti materiálu

Certifikát BRE (Building Research Establishment), který dokládá minimální životnost daného materiálu, je udělován britskou soukromou, nezávislou a nestrannou organizací, která provádí výzkum, testování, školení a poradenství ve výstavbě a stavebním průmyslu. Pomáhá klientům vytvářet lepší, bezpečnější a udržitelnější produkty, budovy, společnosti a podniky a podporuje inovace potřebné k dosažení tohoto cíle. Byly vytvořeny speciální laboratoře na zkoumání využití všech aspektů dřeva, pevnostní zkoušky, zabránění napadení hmyzem apod. (Prokom, 2022).

3.3.4 Certifikát CE

Certifikace CE vychází z bezpečnostní směrnice EU a prokazuje, že výrobek prošel určitými testy a že může být legálně prodáván kdekoli v EU a Evropském hospodářském prostoru. Zatímco u některých výrobců může označení CE provádět sám výrobce, jiné výrobky musí testovat společnost, která nabízí služby označení CE (TÜV SÜD, 2021). Například dřevěné obkladové profily a panely jsou vyrobeny podle EC Směrnice 89/106/EEC (Směrnice o stavebních výrobcích – CPD) a v případě venkovního použití jsou v souladu s normou EN 14915:2006. Označení CE lze najít v každém balení takto modifikovaného materiálu (Prokom, 2022).

3.3.5 Certifikát PEFC o původu vstupního materiálu

PEFC (Programme for the Endorsement of Forest Certification) představuje celosvětově nejrozšířenější certifikační systém, který zajišťuje záruku správné péče o les. Jedním z hlavních cílů certifikace lesů systémem PEFC je zachování lesů a jejich rozšiřování, abychom my i generace budoucí, mohli využívat environmentálních, sociálních a ekonomických přínosů. Slouží jako transparentní systém posuzování hospodaření v lesích. Posuzuje ekologicky vhodné, společensky přínosné a ekonomicky životaschopné hospodaření a v neposlední řadě je využíván jako prostředek sledování původu dřeva od těžby přes jeho zpracování až po konečný výrobek (PEFC, 2022). Dohled nad dodržováním podmínek určených PEFC pravidelně kontroluje certifikační společnost

Inspecta. Tato společnost je předním poskytovatelem služeb ve formě inspekci, testování, certifikace a technického poradenství a školení v severní Evropě (Prokom, 2022).

3.3.6 FFCS (Finnish Forest Certification System)

Finnish Forest Certification System byl vyvinut pro finské podmínky a spolehlivě ukazuje, jak jsou finské certifikované lesy obhospodařovány a využívány. Certifikační systém zahrnuje všechny základní komponenty pro certifikaci lesů: požadavky na hospodaření a využívání lesů a ověřování spotřebitelského řetězce i kvalifikační kritéria pro externí audit (ITWA, 2021).

3.4 Aplikace

Termicky modifikované dřevo je vhodné používat pro interiérové prvky - parkety, obklady, vnitřní panely, kuchyňský nábytek nebo stěny a podlahy v saunách, ale také pro speciální výrobky jako jsou hudební nástroje. Může se použít i na okna, vchodové dveře, exteriérová obklady, zahradní nábytek, dětská hřiště, ploty. apod. Toto modifikované dřevo má potenciál, aby se používalo jako náhrada za tropické dřeviny, a také aby se jím postupně nahrazovalo dřevo chemicky ošetřené toxickými biocidy (Jurczykova a Kačík, 2020). Vyšší trvanlivost a zlepšení rozměrové stálosti termicky modifikovaného dřeva se využívá hlavně při jeho užití v exteriérech. Především se však aplikuje do 3. třídy ohrožení bez trvalého kontaktu s terénem (např. pro obklady vnějších fasád, okna, oplocení nad úroveň terénu, vnější dveře, altánky, zahradní nábytek zajištěný vůči kontaktu dřevěných nohou s terénem atd.) (Kubš, 2019).

4 Vlastnosti termicky modifikovaného dřeva

4.1 Mechanické vlastnosti

Všeobecně platí, že míra změn mechanických vlastností závisí na obdobných faktorech, které působí i na změny v jeho chemické struktuře a na pokles jeho hustoty a hmotnosti. Hlavně tedy na teplotě, času a prostředí termické úpravy, na vlhkosti a druhu dřeviny, ale i na jeho rovnovážné vlhkosti v dané expozici (Reinprech a Vidholdová,

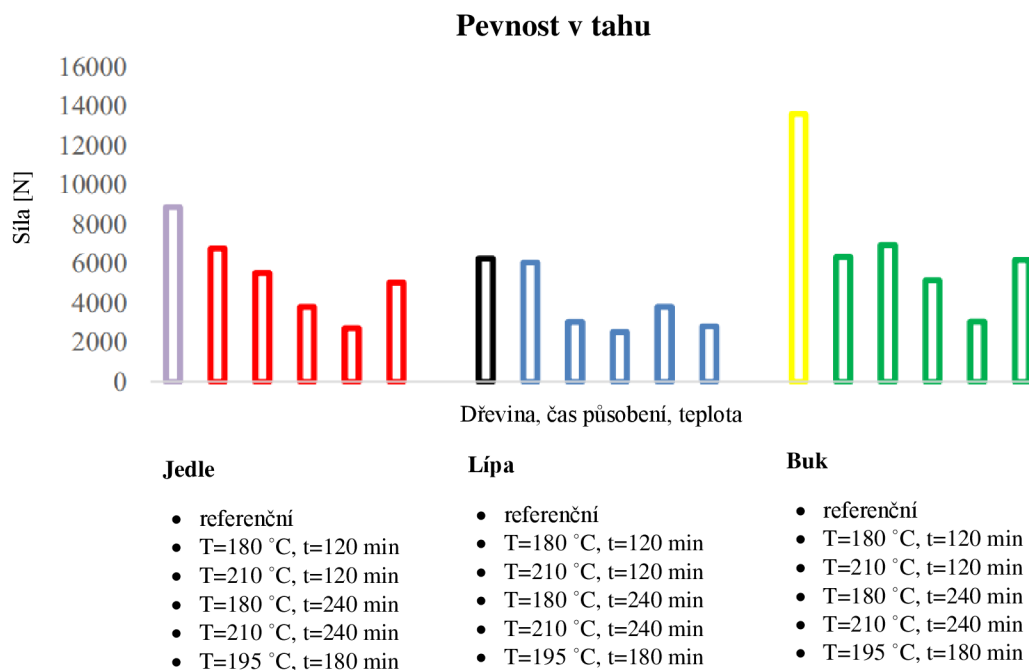
2008). Pro další využití termicky modifikovaného dřeva je důležité si uvědomit, že při tepelné modifikaci dochází ke ztrátám hmoty z buněčných stěn a ke změnám rozměrů. Od toho se odvíjí i mechanické vlastnosti. Bylo dokázáno, že úprava dřeva ve vysokých teplotách má za následek snížení meze pevnosti a houževnatosti. Podle studií dochází k rychlejšímu snížení pevnosti u listnatých dřevin (Vondrová, 2017).

4.1.1 Pevnost

Pevnost u termicky modifikovaného dřeva je ve většině případů horší. Je známo, že zvýšená teplota narušuje komponenty dřeva, hlavně hemicelulózy, a tím negativně ovlivňuje i jeho pevnostní vlastnosti. Pevnost termodřeva se snižuje v závislosti od výrobního procesu a specificky i od druhu dřeviny. Dřevo po termické úpravě je křehčí a klesá i jeho ohybová a tahová pevnost, obvykle v rozmezí od 10 do 30 % (Reinprecht, 2008). Výsledkem snížení pevnosti takto upraveného dřeva došlo k vývoji dvoustupňového procesu Plato, ve kterém se tvrdí, že snížení pevnosti je minimalizováno díky modifikaci při teplotách pod 200 °C (Hill, 2006).

Hasanagic a kol. (2021) ve svém výzkumu zjistili, u průměrné maximální pevnost v ohybu tepelně upraveného dřeva, statisticky nevýznamné výkyvy při nízkých teplotách a kratším trvání modifikačního procesu ve srovnání s nemodifikovanými vzorky. Nízká degradace polymeru buněčné stěny nastala při teplotě 210 °C/120 minut u termicky upravené jedle. Na druhé straně při zvýšení teploty a doby trvání došlo k významnému poklesu maximální síly, což ukazuje na degradaci buněčné stěny polymerů. Tvrdé dřevo je méně tepelně stabilní než měkké dřevo, což lze přičíst rozdílům v obsahu a složení hemicelulózy. U pevnosti v ohybu termicky modifikované lípy, při teplotě 195 °C/180 minut, dochází k mírnému poklesu o 3,35 %. Největší snížení pevnosti v ohybu, o 51,71 %, bylo zaznamenáno při teplotě 220 °C po dobu 180 minut. Taktéž došlo k většímu snížení pevnosti při 195 °C/276 minut, a to o 34,68 %. Tyto procentuální poklesy pevnosti termicky modifikovaného dřeva jsou porovnávány s neupraveným vzorkem lípy. V rámci měření taktéž zjišťovali pevnost termicky upraveného dřeva v tahu. Z jejich výsledků lze vyčíst, že došlo ke snížení mechanických pevnostních

vlastností při zvýšených teplotách a trvání ve všech cyklech. Jejich výsledky pevnosti v tahu jsou uvedeny níže v grafu na obrázku číslo 5.



Obrázek 5: Pevnost v tahu referenčního a termicky upravených vzorků (jedle, lípa, buk)

Zdroj: Hasanagić a kol., 2021

4.1.2 Rázová houževnatost

Po termické modifikaci rázová houževnatost klesá a dřevo je zjevně křehčí. Pokles houževnatosti závisí na stupni narušení jeho stavebních polymerů – depolymerizace, kondenzace a další degradační reakce. Tyto změny nenastávají jen v hemicelulózách, ale i v jiných složkách dřeva. Při ohřevu mokrého dřeva probíhají současně i fyzikálně chemické plastifikační procesy v ligninu, díky kterým se pevnost ohřátého mokrého dřeva velmi razantně snižuje, po vysušení se opět obnovuje. Právě této hydro-termické úpravy se využívá pro výrobu ohýbaného nábytku (Reinprecht a Vidholdová, 2008).

4.1.3 Tvrdost

Se stoupající teplotou při termické modifikaci se tvrdost dřeva, podle Brinella, zvyšuje. Relativní změna je velmi malá a nemá žádný praktický dopad. U všech druhů dřevin je tvrdost podle Brinella do značné míry závislá na jejich hustotě (Finnish Thermowood Association, 2021). Výsledky studie Salca a Hiziroglu (2014), ukázaly, že tepelné zpracování má nepříznivý vliv na tvrdost vzorků. Hodnoty tvrdosti vzorků také klesaly s prodlužujícím se časem a teplotními úpravami, což může souviset se zhoršením struktury buněčných stěn při modifikaci. Na druhou stranu se vlivem tepelné úpravy zvýšila kvalita povrchu vzorků.

4.2 Fyzikální vlastnosti

Při výrobě termicky upraveného dřeva je důležité, jak se změní jeho hygroskopicitu, rozměrová stabilita, hustota a barva. Avšak důležité jsou i jeho akustické či tepelněizolační vlastnosti.

4.2.1 Hygroskopicitu

Dřevo je hygroskopický materiál, který je schopný měnit svoji vlhkost v závislosti na relativní vlhkosti a teplotě okolního vzduchu (Dejmal, 2017), dokáže ovlivnit některé vlastnosti dřeva, zejména rozměrovou stabilitu a odolnost vůči biologickým škůdcům (Reinprecht, 2008). Hygroskopicitu je výrazně snížena v důsledku tepelné modifikace, snížení souvisí s časem a teplotou procesu (Hill, 2006). Borrega a Kärenlampi (2010) zjistili, že snížení hygroskopičnosti není způsobeno pouze ztrátou hmoty, ale existuje i další důvod. Předpokládá se, že snížení hygroskopicity souvisí se změnami ve vodíkových vazbách.

4.2.2 Hustota

Termicky modifikované dřevo má nižší hustotu než dřevo neupravované. Je to hlavně důsledkem toho, že dřevo při modifikaci ztrácí některé sloučeniny (Finnish Thermowood Association, 2021). Odbourávají se hlavně hemicelulózy a některé typy doprovodných látek. Objem dřeva se také zmenšuje, ale méně než jeho příslušné úbytky

hmotnosti (Reinprecht a Vidholdová, 2008). To se odráží zejména ve slabém poklesu hustoty tepelně upraveného dřeva. Smršťováním tepelně modifikovaného dřeva v příčném směru se zabývalo již několik vědeckých a odborných studií. Poukázalo se současně na skutečnost, že vznikem napětí v tangenciálním a radiálním směru se někdy i rozměry v podélném směru zvětšují (Vondrová, 2017).

4.2.3 Rozměrová stabilita

Snížený rovnovážný obsah vlhkosti ovlivňuje bobtnání a smršťování vlivem působení vlhkosti. Tepelná úprava výrazně snižuje tangenciální a radiální bobtnání dřeva. Díky tomu je termicky modifikované dřevo rozměrově stabilnější než dřevo rostlé. Dobře si zachovává své rozměry i bez povrchové úpravy (Finnish Thermowood Association, 2021). Tento jev je způsoben hlavně tím, že je u dřeva tepelnou úpravou snížena schopnost absorpce vlhkosti až o 50 %. Výsledkem tepelného procesu je rovnovážná vlhkost 5-7 %, přestože se nachází v prostředí s výrazně vyšší vlhkostí (Prokom, 2022). Odbourávání hemicelulóz, při tepelné úpravě, je primárním příspěvkem k rozměrové stabilizaci (Hill, 2006). Změna rozměrové stability je označována parametrem ASE (Anti-swelling efficiency), tedy účinnost modifikace proti bobtnání v důsledku příjmu vody.

4.2.4 Barva a vůně

Jednou z nejběžnějších charakteristik, uváděných pro tepelnou modifikaci, je ztmavnutí barvy ošetřeného dřeva (Obr. 6), které je důsledkem degradace výrobků vzniklých při tepelné úpravě (Torniainen, 2021).



Obrázek 6: Barva smrkového dřeva při jednotlivých teplotách modifikace

Zdroj: Sikora a kol., 2018

Toto dřevo získává nahnědlou barvu. Jeho barva se často podobá některým tropickým druhům dřeva například teaku. Dřevo po termické úpravě získává i typický zápach, podobný karamelu (Reinprecht, 2008). Pokud je termicky upravené dřevo vystaveno venkovním podmínkám, tak jako každé dřevo, v průběhu let šedne.

5 Chemické změny způsobené termickou modifikací



Obrázek 7: Termická degradace hlavních složek dřeva

Zdroj: Jurczyková a Kačík, 2020

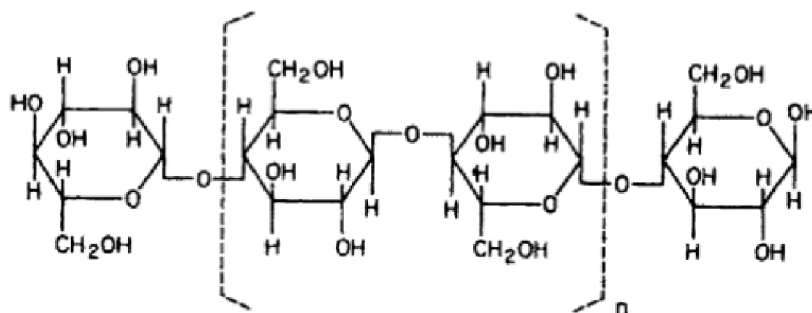
Dřevo představuje složitý heterogenní koloidní systém látek tvořených z hlavních (hemicelulóza, celulóza, lignin) a doprovodných složek (Čabalová a kol., 2013). Vysoké teploty při tepelné modifikaci způsobují degradaci hemicelulóz a ligninu, což má za následek produkci vody, oxidu uhlíku, kyseliny mravenčí, kyseliny octové a dalších látek, které se mohou podílet na kondenzačních reakcích a tvorbě chromoforových skupin (Sikora a kol., 2018). Dřevo má poměrně dobrou stabilitu při teplotách do 100 °C, při dlouhotrvajícím působení dochází ke štěpení některých vazeb i při relativně nízkých teplotách (Kačíková a Kačík, 2009). Vyšší teploty znásobují rozměrovou stabilitu, hlavně díky tvorbě nových esterových i jiných chemických vazeb v lignin-sacharidické matici dřeva (Reinprecht, 2008). Při termickém působení na dřevo se výrazně mění sacharidy, zejména méně uspořádané části, což zvyšuje krystalinitu celulózy, zatímco lignin podléhá

menším změnám. Kyselina octová katalyzuje další degradaci sacharidů, přičemž vzniká 2-furaldehyd, další aldehydy a jiné těkavé produkty. (Kačíková a Kačík, 2009). Kromě deacetylace jsou to nové karbonylové a karboxylové skupiny vznikající v důsledku oxidace. Vazby v ligninu (hlavně β -O-4) a methoxylových skupinách se štěpí a lignin kondenzuje při vyšších teplotách (Sikora a kol., 2018).

Termická odolnost základních stavebních složek dřeva je rozdílná. Hemicelulózy jsou nejméně odolné vůči termickému rozkladu. Rozkládají se v teplotním intervalu 170-240 °C. Celulóza je odolnější než hemicelulóza. Do teploty 250 °C je rozklad celulózy mírný. V teplotním intervalu 250-350 °C nastává intenzivní termický rozklad celulózy. Lignin je nejodolnější složkou dřeva vůči termickému rozkladu. Aktivní rozklad ligninu probíhá při teplotě 150-300 °C (Čabalová a kol., 2013).

5.1 Celulóza

Celulóza je základní stavební složkou vyšších rostlin (Obr. 8). Její polymerní řetězce vytvářejí elementární fibrily a mikrofibrily s definovanou krystalickou strukturou. Význam celulózy spočívá především v tom, že je nejrozšířenější, obnovitelný a biodegradovatelný polymer se značným technickým významem, který ovlivňuje mechanické a fyzikální vlastnosti dřeva (Kučerová a kol., 2009).



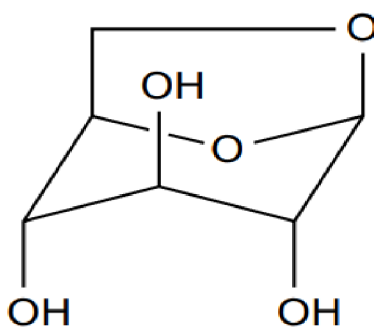
Obrázek 8: Strukturální vzorec celulózy

Celulóza vykazuje vyšší tepelnou odolnost a je velmi stabilní do teploty okolo 165 °C (Cai, 2020). Celulóza je odolnější vůči termickému působení, v porovnání s hemicelulózami, a to pravděpodobně v důsledku její krystalické struktury (Kačík

a Kačíková, 2010). Amorfni část celulózy je náchylnější k tepelné degradaci než část krystalická (Kučerová a kol., 2016). Krystalinita celulózy tak vzrůstá v důsledku snazšího odbourání amorfniho podílu, což vede ke zhoršenému přístupu pro molekuly vody a tím i k poklesu rovnovážné vlhkosti (Kačík a Kačíková, 2010). Celulóza je nosnou kostrou buněčných stěn dřeva. Záměrná termická degradace celulózy při teplotách v oblasti 170 ± 60 °C se spojuje dehydratačními a depolymerizačními reakcemi. Ty vedou k poklesu jejího průměrného polymerizačního stupně, k tvorbě glukózy, která se nezdá proměnit až na 2-furaldehyd a také k tvorbě laktonů a různých plynů. Zasaženy jsou zejména amorfni a méně krystalické zóny celulózy. Ohřevem se tedy obvykle mění i vzájemný podíl krystalické a amorfni celulózy, což se připisuje zejména reorganizaci jejich řetězců. Změny množství krystalické celulózy jsou také důležité z hlediska změny modulu pružnosti termicky modifikovaného dřeva. Tento modul se však dá při některých výrobních procesech i zvýšit (Reinprecht a Vidholdová, 2008). Při zahřívání celulózy v rozsahu teplot 120 až 350 °C probíhají nejméně tři primární reakce: termooxidace, dehydratace a depolymerace spojená s tvorbou glykózanů. Paralelní průběh těchto reakcí ve značné míře ovlivní výsledek procesu. Termooxidace a dehydratace jsou kontrolovány difúzními procesy a probíhají především v amorfniích podílech polysacharidů. Amorfni podíly celulózy obsahují sorbovaný kyslík, který je velmi těžko odštěpitelný. Obecně se předpokládá, že termooxidace probíhá statisticky radikálovým řetězovým mechanismem. Současně se pozoruje depolymerace celulózy, degradace řetězce celulózy pravděpodobně nastává působením vody a katalytického účinku protonu. Amorfni podíly celulózy obsahují i při použitých teplotách malé množství vody a organických kyselin, které se mohou tvořit odštěpením acetylových, resp. jiných kyselých skupin. Průběh uvedených reakcí může ve značné míře ovlivnit průběh degradace celulózy při vyšších teplotách, výtěžek některých produktů a průběh procesu hoření celulóзовých materiálů (Kačík a Kačíková, 2010).

Při teplotě nad 300 °C se makromolekula celulózy stává pružnější a degradační reakcí celulózy je její depolymerace mechanismem transglykosylace za tvorby levoglukózanu (1,6-anhydro- β -D-glukopyranóza), jehož strukturní vzorec je vyobrazen

na obrázku 9 (Jurczyková a Kačík, 2020). Ten je termicky a termooxidačně labilní a rozkládá se na množství aromatických sloučenin a jiných sloučenin až do teploty 500 °C (Veřková a kol., 2018). Je hlavním zástupcem těkavých primárních produktů termické degradace krystalické celulózy. Teprve až jeho sekundární produkty rozkladu jsou hořlavé (Nováková a Ďurovič, 2020). Při depolymeraci celulózy, dochází k tvorbě krátkých řetězců, které jsou rozpustné v alkalických roztocích a v některých případech mohou reagovat jako hemicelulózy (Kačík a Kačíková, 2010).



Obrázek 9: Levoglukózan (1,6-anhydro- β -D-glukopyranóza)

5.2 Hemicelulóza

Jako první se z hlavních složek dřeva při termickém působení začínají měnit hemicelulózy, a to již při relativně nízkých teplotách (Kačík a Kačíková, 2010). Jsou to amorfni heteropolysacharidy, které se skládají z více druhů monosacharidů, především xylózy, manózy, glukózy, galaktózy, arabinózy, ramnózy, fukózy a glukurónových kyselin. Z tohoto důvodu probíhá jejich chemický rozklad v širším rozmezí teplot (Kačík a Tribulová, 2020). Termická degradace hemicelulózy nám taktéž zajišťuje ochranu proti dřevokazným houbám, kterým hemicelulóza zajišťuje výživné látky (Finnish Thermowood Association, 2003).

Degradace hemicelulóz začíná deacetylací a vznikající kyselina octová působí jako katalyzátor depolymerizačních reakcí a dále urychluje rozklad polysacharidů. Kysele katalyzované reakce vedou ke vzniku formaldehydu, 2-furaldehydu a dalších aldehydů.

Kromě uvedených aldehydů vznikají i další těkavé produkty. Při termické degradaci hemicelulóz se neuvazuje s monosacharidy jako meziprodukty při termickém štěpení polysacharidových řetězců. Tvorba nízko molekulových degradačních produktů probíhá radikálovým způsobem za nehydrolytického štěpení glykosidových vazeb (Kačík a Kačíková, 2010). Termický rozklad hexózy a pentózy se spojuje s deacetylačními, dehydratačními, dekarboxylačními a dalšími reakcemi, při kterých, jak už bylo více uvedeno, vzniká kyselina octová, metanol, furan a další různé monomery. Tyto monomery při vysoké teplotě dokáží vstoupit i do kondenzačních reakcí za vzniku hydrofobnějších substancí vzhledem k původní hemicelulóze, což se odráží v nárůstu hydrofobnosti dřeva a ve zlepšení jeho rozměrové stability (Reinprecht a Vidholdová, 2008).

Při dehydratačních reakcích se odštěpují i hydroxylové skupiny z hemicelulóz. Množství sacharidů v termicky upraveném dřevě klesá úměrně podmínkám termického působení (teplota, čas) a závisí i na druhu dřeviny (Kačík a Kačíková, 2010). Druh dřeviny ovlivňuje chování hemicelulózy při termické degradaci, kdy tvrdé dřevo obsahuje vyšší podíl hemicelulóz než jehličnaté dřevo, a tak se rozkládají ve větší míře, v době, kdy jsou vystaveny zvýšeným teplotám (Cai, 2020). Díky vzniku kyseliny octové a kyseliny mravenčí, dochází ke snížení hodnoty pH termicky modifikovaného dřeva. Tepelná úprava dřeva snižuje hodnotu pH na 3,5-4, zatímco pro neošetřené dřevo je běžná hodnota pH 5,0-5,5. Například dřevokazné houby mají optimální pH v rozmezí 3 až 6, přičemž optimální hodnota pH u hub hnědé hniloby se pohybuje kolem 3. (Boonstra a kol., 2007). Kyselost ovlivňuje i povrchovou úpravu, protože může zabránit některým činidlům přilnout k povrchu dřeva. Může mít také dopad na korozi kovových spojovacích prvků. Z tohoto důvodu by tyto spojovací prvky měly být vyrobeny z kyselinovzdorného materiálu, popřípadě korozivzdorné oceli (Finnish Thermowood Association, 2021).

5.3 Lignin

Jednou z hlavních složek dřeva je lignin, největší zdroj aromatických látek na zemi. Lignin je amorfní zesíťovaný biopolymer, který v kombinaci s celulózou a hemicelulózami propůjčuje rostlinám strukturální stabilitu (Kačíková a kol., 2021).

Ze tří základních dřevních částí dřeva odolává lignin termické modifikaci nejlépe a zároveň se obsah ligninu ve dřevě prostřednictvím termické modifikace zvyšuje. K degradaci ligninu dochází pouze při překročení hranice 200 °C (Hill, 2006). Při ohřevu ligninu v oblasti teplot 100 až 180 °C dochází nejdříve k jeho plastifikaci (endotermická fáze). Další fáze jsou spojeny s průběhem různých chemických reakcí a mají převážně exotermický charakter (Jurczyková a Kačík, 2020), tyto reakce probíhají převážně až za vyšších teplot. Při pomalém zahřívání za atmosférického tlaku se vytvoří podmínky pro kondenzační reakce. Výtěžek těkavých produktů je relativně nízký, na rozdíl od vysokého výtěžku uhlí. Nejdůležitější monomerní produkty, tvořící se termolýzou ligninu, jsou fenoly. Produkty termolýzy ligninu se mohou částečně demetylovat a alifatický řetězec se v různém rozsahu štěpí, takže obsahuje tři, dva, resp. jeden atom uhlíku. Účinkem tepla se tvoří radikály rozličné struktury a stability. Radikálové struktury vytvořené v závislosti od reakčních podmínek (teploty, rychlosti ohřevu) se stabilizují do další fragmentace nebo se účastní kondenzačních reakcí (Kačík a Kačíková, 2010). Při teplotách v rozmezí 180-260 °C se z ligninu tvoří nízkomolekulové polární látky typu koniferylových a siringylových jednotek. Probíhají termooxidační reakce vedoucí ke zvýšení karbonylových struktur, vznikají chemické změny, vlivem těchto termooxidačních reakcí, které mají depolymerizační i kondenzační charakter. Objevují se ale i kondenzační reakce, kterými se hydrofobnost dřeva zvyšuje (Reinprech a Vidholdová, 2008). Při termickém i hydrotermickém působení na dřevo dochází ke vzrůstu výtažků ligninu vlivem větší termické stability ligninu v porovnání se sacharidy, jakož i v důsledku jeho kondenzace. Kromě kondenzačních reakcí podléhá lignin i degradaci, a to zejména za mírnějších podmínek působení (Kačík a Kačíková, 2010). Při teplotách v rozmezí 150-300 °C dochází ke štěpení:

- fenylyglykosidových vazeb, které spojují lignin s hemicelulózami,
- vazby C-C v alifatickém řetězci fenylypropanových C9 jednotek ligninu a ty se zkracují na C8 nebo C7 jednotky,
- C-O-C4 alkyl-aryl-éterových vazeb, zde se lignin depolymerizuje s možností uvolnění i monomerních fenolů (Jurczyková a Kačík, 2020).

5.4 Extraktivní látky

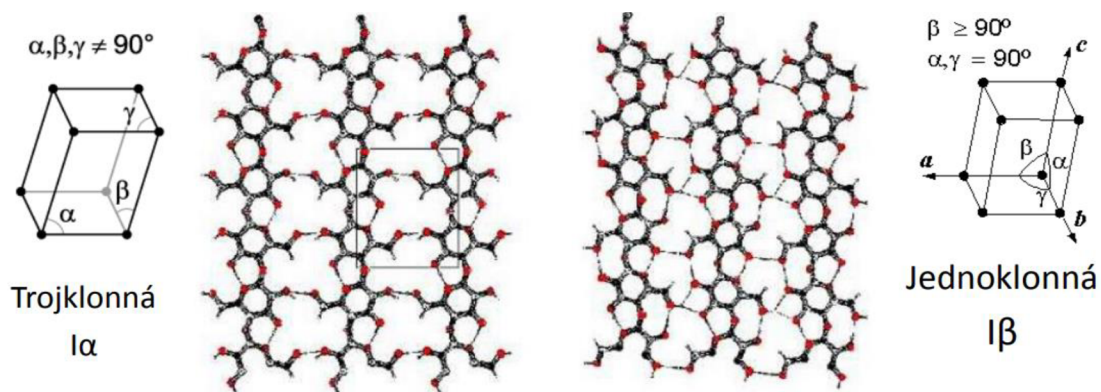
Tyto látky tvoří méně než 5 % z celkového objemu dřeva a neřadí se mezi konstrukční složky dřeva. Tato skupina obsahuje např. terpeny, tuky, vosk a fenoly. V důsledku termického působení na dřevo se většina extraktivních látek odpaří nebo degraduje (Finnish Thermowood Association, 2003). Výtažky z různých dřevin jsou heterogenní povahy, a počet sloučenin je extrémně vysoký (Finnish Thermowood Association, 2021).

6 Krystalinita celulózy

Krystalickou strukturu celulózy objevil v roce 1858 Carl von Nägeli, výsledek byl později ověřen rentgenovou krystalografií (Park a kol., 2010). Celulózu tvoří krystalický (nepřístupný) a amorfni (přístupný) podíl. Vzájemný poměr závisí na původu a přípravě. Krystalické oblasti, které tvoří 40-70 % celulózy obsahují sekundární vazby (intermolekulární a intramolekulární H-můstky) mezi řetězci. Tato oblast má vliv na míru bobtnání dřeva, chemickou odolnost, ohyb, lámavost, aj. a je chemicky velmi stálá. Amorfni část v nativní celulóze tvoří až 26 % celulózy, Jednotlivé makromolekuly celulózy jsou ve vláknech zčásti pravidelné a zčásti uspořádané volně a vytváří mikrofibrily, je známo, že mikrofibrily mají průměr 3,5 až 4,0 nm. Dále jsou pospojované do fibril, které mají tloušťku několik desítek μm . Fibrily vytvářejí buněčnou stěnu rostlin a dřevin. Prostor mezi krystalitami a okrajové oblasti mikrofibril je složen z amorfni celulózy. Krystality mají průměr 3,0 až 6,0 nm, délku 5,0 až 25,0 nm (Vacková, 2008). U krystalické části celulózy jsou vodíkové vazby mezi celulóзовými makromolekulami rozloženy pravidelně, takže vzniká uspořádaný prostorový systém podobný mřížce krystalu. U nativní celulózy představuje krystalická část asi 70 % celulózy, u izolované v podobě buničiny kolem 40 %. Nativní celulóza C-I je směs celulózy I α a I β (Obr. 10), poměr je daný v závislosti na druhu rostliny (Kačík a Tribulová, 2020), přičemž forma I β je dominantní u vyšších rostlin (Park a kol., 2010). Nativní celulóza se působením tepla a některých bobtnacích činidel mění a vznikají další krystalické modifikace: celulóza II, která vzniká účinkem silných alkálií na C-I nebo při regeneraci celulózy z jejích derivátů,

celulóza III, vytváří se při napučení C-I nebo C-II v kapalném amoniaku. Celulóza IV je způsobená účinkem tepla na C-III v prostředí glycerolu (Kačík a Tribulová, 2020). Zbytek celulózy bez prostorového uspořádání makromolekul tvoří amorfni část. Krystalická část celulózy je chemicky velmi stálá, reakce celulózy se uskutečňují nejdříve v amorfni části. Relativní podíl krystalické a amorfni části celulózy se nazývá krystalinita. Tato vlastnost ovlivňuje adsorpci vody do dřeva. Voda, která vniká do buněčných stěn, se váže především v amorfni oblastech a na povrchu krystalických oblastí, kde jsou k dispozici volná sorpční místa v podobě hydroxylových skupin. Voda vnikající do buněčných stěn anatomických elementů dřeva se adsorbuje především na tyto volné -OH skupiny amorfni oblastí celulózy a na hemicelulózy. Čím vyšší je tedy krystalinita a tím i podíl krystalické části celulózy, tím je nižší hygroskopicitata dřeva (Venhodová, 2012).

Během počátečních fází tepelné modifikace dochází ke zvýšení stupně krystalinity, s prodlužující dobou zahřívání však dochází k tepelnému rozkladu celulózy, který je naopak doprovázen jejím poklesem. Nakao a kol. (1983) zjistili zvýšení krystalinity během krátkých zahřívacích časů. Kubojima a kol. (1998) zahřívali smrkové dřevo při teplotách od 120 °C do 200 °C ve vzduchu a v dusíku. Šířka krystalitu celulózy a krystalinita se zvýšily během počáteční fáze při ohřevu v rozmezí 120-160 °C, poté se ustálily. Při vyšších teplotách byl tento počáteční nárůst následován postupným poklesem s prodlužující dobou ohřevu. Vyšší zvýšení krystalinity bylo objeveno, když se vzorky dřeva zahřívaly ve vlhkém prostředí, ale nebylo zjištěno, že by tomu tak bylo u nativní celulózy (Hill, 2006). Na zvýšení krystalinity se podílejí další složky buněčné stěny, jako je xylóza a manóza, které nejsou degradovány během tepelné modifikace. Li a kol. (2015) studovali parou tepelně upravované teakové dřevo pomocí FT-IR, pozorovali zvýšení vibračního pohybu glukózového kruhu, pravděpodobně v důsledku štěpení a dehydratace amorfni sacharidů a/nebo krystalizace parakrystalické oblasti celulózy, která může způsobit zvýšení podílu krystalické celulózy (Lopes a kol., 2017).



Obrázek 10: Trojklonná krystal. soustava celulózy Ia, jednoklonná krystal. soustava celulózy Ib

Zdroj: Kačík a Tribulová, 2020

7 Hodnocení krystalinity celulózy

Index krystalinity (CI) je parametr běžně používaný ke kvantifikaci množství krystalické celulózy přítomné v celulóзовých materiálech. Analytické metody pro stanovení krystalinity zahrnují nukleární magneticko-rezonanční (NMR) spektroskopii, infračervenou spektroskopii s Fourierovu transformací (FT-IR) a rentgenovou difrakci (XRD). Mezi nimi je v současnosti nejběžnější metodou XRD (Ju a kol., 2015). Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR) byla v této práci využita z důvodu dostupnosti a podrobněji je vysvětlena v níže uvedené kapitole. Další dvě fyzikální metody (XRD, NMR) bohužel neměří absolutní stupeň krystalinity, ale udávají odhadující parametr, tedy index krystalinity (CI), který srovnává obsah zkoumaného krystalického podílu vzorku celulózy. Existuje několik důvodů, které brání měření absolutního (skutečného) stupně krystalinity prostřednictvím metody XRD a NMR. Může to být použití různých strukturálních modelů, které nepopisují dostatečně strukturu skutečných vzorků celulózy či různé matematické funkce a programy. Tyto a některé další nevyřešené problémy ukazují různé hodnoty dokonce i indexu krystalinity pro stejný vzorek (Ioelovich, 2016). Metoda stanovení krystalinity rentgenovou difrakcí (XRD) je rychlá, nedestruktivní a vhodná jak pro velké, tak i pro malé vzorky (Foner a Adan, 1983), oproti NMR a FT-IR poskytuje podrobnější údaje o krystalickém podílu (Terinte a kol., 2011). Užitečnou technikou pro analýzu chemických a ultrastrukturálních

vlastností celulózy je nukleární magnetická rezonance (NMR). Tato metoda je citlivá na magnetické neekvivalence v prostředí chemicky ekvivalentních jader. V důsledku toho se tato metoda používá k analýze ultrastruktury celulózy po více než tři desetiletí. Jednu z prvních aplikací ke zkoumání ultrastruktury nativní celulózy provedli Atalla a Vanderhart v roce 1984 (Foston a kol., 2011).

7.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)

Metoda využívající infračervenou spektroskopii s Fourierovu transformací (FT-IR) stanovuje index krystalinity měřením relativních výšek píků, popř. oblastí (Park a kol., 2010). Na začátku je třeba vzít v úvahu skutečnost, že při použité metodě se celulóza nezískává v čistém stavu, ale pouze jako izolovaný vzorek s malým podílem ligninu a hemicelulóz ve formě nečistot (Kubovský a kol., 2020). Infračervená spektroskopie je široce používaná analytická technika pro studium molekulární struktury. Infračervené světlo lze rozdělit do tří skupin, vzdálené IR (FIR), střední IR (MIR) a blízké IR (NIR). Infračervené spektrum je generováno měřením absorpce infračerveného záření vzorkem jako funkce frekvencí záření, což se provádí infračerveným spektrometrem. Absorpční pás specifické vazby se nazývá charakteristický pás této vazby (Hong a kol., 2021). Stanovení indexu krystalinity pomocí FT-IR spektroskopie je nejjednodušší metodou (Park a kol., 2010), která je nedestruktivní a dostupná spektrální technika, která je široce používána v analýze struktury polysacharidů. (Hong a kol., 2021). Vyniká tím, že poskytuje rychlé a efektivní informace o složení funkčních skupin (Terinte a kol., 2011). Výhodou FT-IR spektroskopie je například citlivost techniky s minimálním požadovaným množstvím vzorku; proces akvizice je relativně snadný a rychlý a cena je poměrně nízká. Tato technika však není dokonalá, například má vyšší požadavky na testovací prostředí a také trpí omezením analýzy směsí, což je její největší praktický problém (Hong a kol., 2021). IR spektra polysacharidů jsou obecně komplikovaná a obtížně vysvětlitelná. FT-IR spektrum však v případě celulózy poskytuje dobře rozdělenou absorpční oblast charakteristických skupin, což může zjednodušit proces interpretace a poskytnout užitečné vodítko pro identifikaci sacharidů (Wiercigroch

a kol., 2017). V polysacharidovém IR spektru je věnována pozornost pěti spektrálním oblastem uvedených následovně:

Oblast I: 4000-2500 cm^{-1} . V IR spektru polysacharidů lze běžně nalézt široký pás v oblasti 3600-3000 cm^{-1} (Hong a kol., 2021). Pás při přibližně 3400 cm^{-1} se připisuje valenční vibraci vazby O-H (Yuan a kol., 2016). Kubovký a kol. (2020), u termicky upraveného dubu, zaznamenali v oblasti 2894 cm^{-1} (valenční vibrace C-H v methylenových skupinách), pomalu klesající hodnotu absorbance. Příčinou poklesu absorbance mohla být degradace celulózy a zvýšení její krystalické frakce. V oblasti 3220-3280 cm^{-1} se také vyskytují dva charakteristické pásy přiřazené dvěma alomorfům krystalické celulózy, celulóze I α a celulóze I β (Poletto a kol., 2014).

Oblast II: 1800-1500 cm^{-1} . Pásy v této oblasti mohou být přiřazeny valenčním vibračním dvojných vazeb (Hong a kol., 2021). Páso při 1730 cm^{-1} je přiřazena =CO valenční vibrace karboxylových a acetylových skupin (Yuan a kol., 2016).

Oblast III: 1500-1200 cm^{-1} . Tato oblast je považována za oblast „místní symetrie“, která zahrnuje především deformační vibrace skupin s lokální symetrií, jako je CH_2 , a četné deformace C-OH vyskytující se u sacharidů (Wiercigroch a kol., 2017). Vzhledem k překrývání různých pásem různých vibrací je však tato oblast poměrně přeplněná a přiřazení pozorovaných pásem klasickými skupinově-frekvenčními korelacemi je náročné (Hong a kol., 2021). Pásmo při 1240 cm^{-1} je přiřazeno -CO valenčním vibračním esterových skupin v hemicelulóze a celulóze (Yuan a kol., 2016).

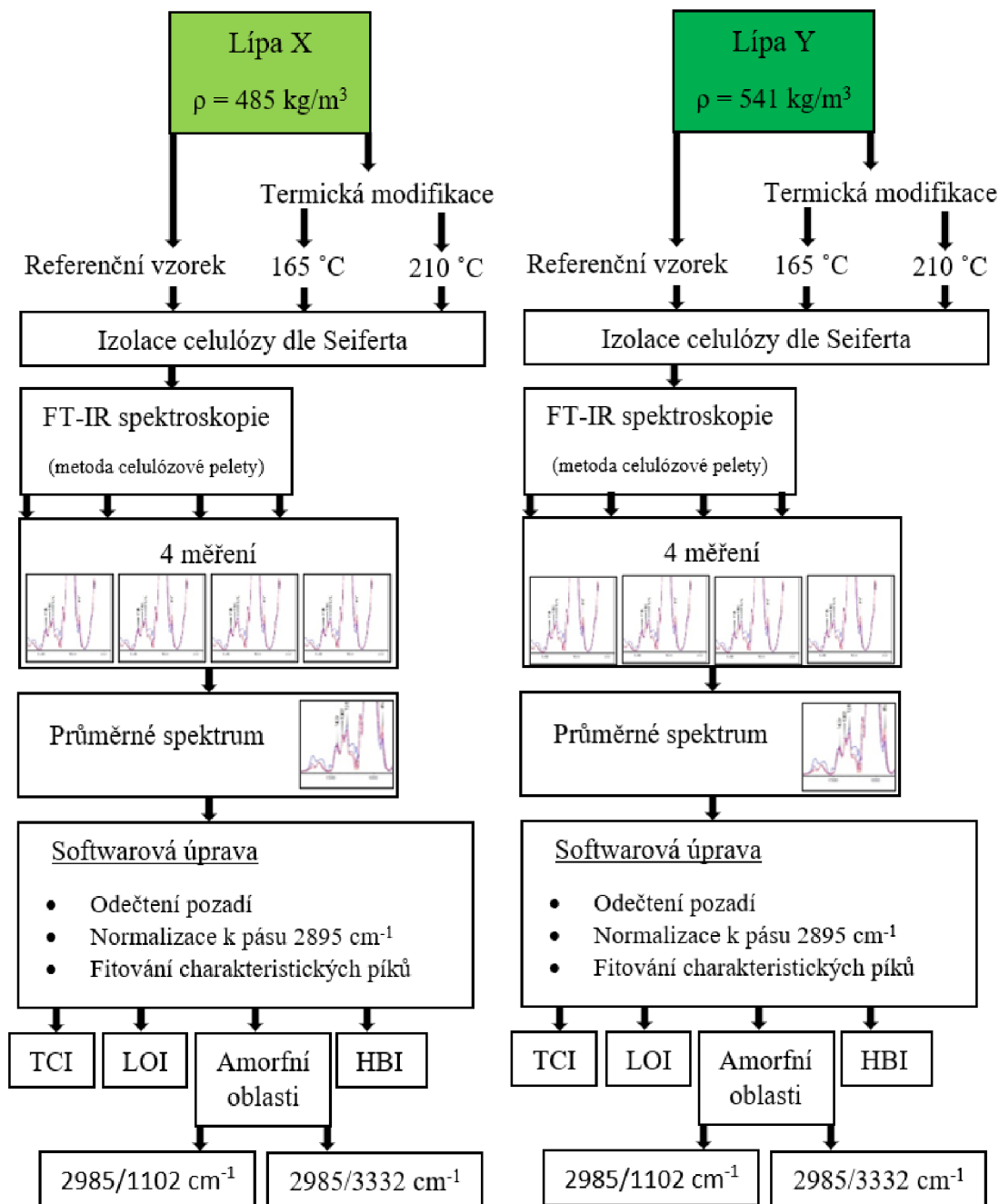
Oblast IV: 1200-800 cm^{-1} . Obecně lze tuto oblast nazvat oblastí „fingerprint“, tedy oblastí „otisku prstu“. Pásy při 1160 cm^{-1} až 1030 cm^{-1} jsou charakteristické pro hemicelulózy a celulózy, a jsou přiřazeny C-O-C deformačním nebo valenčním vibračním (Yuan a kol., 2016). Ve srovnání s monosacharidy se výskyt nových pásem v oblasti 1175-1140 cm^{-1} považuje za výsledek tvorby glykosidických vazeb v polysacharidu. Různé konfigurace glykosidických vazeb vedou k rozdílům v oblasti 1000-920 cm^{-1} . Kubovský a kol. (2020) ve své práci zjistili, že pás 897 cm^{-1} , který je specifický pro valenční vibraci glukózového prstence, se mírně snížil se zvýšením

teploty. Může to být způsobeno tepelnou degradací β -(1,4) glykosidických vazeb. Snížení absorpce v tomto pásmu indikuje úbytek amorfni formy celulózy.

Oblast V: 800 cm^{-1} . Tato oblast je známá jako „skeletální oblast“. Dle názvu pásy v této oblasti souvisejí s uhlohydrátovými vibracemi skeletu molekul (Wiercigroch a kol., 2017). Informace o struktuře polysacharidů uvedené v této oblasti jsou však omezené (Hong a kol., 2021).

FT-IR spektroskopie se ukázala jako velmi cenný nástroj pro studium chemického složení dřeva a také pro analýzu chemických změn, ke kterým ve dřevě dochází během různých procesů, včetně povětrnostních vlivů, rozkladu a chemického ošetření. Současné a budoucí pokroky v FT-IR spektroskopických technikách, stejně jako zvýšené používání komplementárních analytických technik, značně rozšíří užitečnost FT-IR spektroskopie pro studium dřeva (Moore a Owen, 2001).

8 Experimentální část



Obrázek 11: Návrh experimentu

Následné kroky, po izolaci celulózy dle Seiferta, byly provedeny u všech 3 vzorků lípy X a Y (referenční vzorek, $165 \text{ }^\circ\text{C}$ a $210 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tato experimentální část práce je zaměřena na hodnocení změn celulózy termicky ošetřeného dřeva pomocí infračervené spektroskopie (FT-IR). Krystalinita je hodnocena u vzorků izolované celulózy z vybrané dřeviny, v tomto případě **Lípy srdčité** (malolisté) – *Tilia cordata* Mill. Vzorky byly podrobeny termické modifikaci při teplotách 165 °C a 210 °C. Měření bylo zároveň provedeno i na referenčním (tepelně neupraveném) vzorku. Hodnoceny byly 2 série vzorků, z nichž každá měla jinou hustotu dřevní hmoty. Vzorky termicky modifikovaného dřeva byly připraveny již předem, v rámci bakalářské práce D. Nováka: *Posouzení pružnostních a pevnostních vlastností neupraveného a termicky upraveného dřeva lípy* (Novák, 2018).

8.1 Metodika

8.1.1 Vzorky dřeva - Lípa srdčitá (malolistá) – *Tilia cordata* Mill

Makroskopická stavba - listnatá roztroušeně pórovitá dřevina bez rozlišitelného jádra. Cévy nejsou pouhým okem patrné. Barva dřeva je bělavá, nažloutlá případně narůžovělá. Dřevo lípy je měkké, lehké a matné. Dřeňové paprsky jsou viditelné pouze na radiálním řezu (Zeidler a Borůvka, 2016).

Mikroskopická stavba - lípa má cévy uspořádány jednotlivě či v krátkých radiálních řadách, na příčném řezu mají polygonální tvar. Cévy se spirálními ztluštěninami a jednoduchou perforací. Dřeňové paprsky jsou 2-4 vrstvé a jsou značně vysoké (průměrně 30-50 buněk). Axiální parenchym je apotracheální a rozptýlený (Zeidler a Borůvka, 2016).

8.1.2 Příprava vzorků

Při přípravě vzorků se vycházelo z normy ČSN 49 0101. Vzorky byly pořízeny ze dvou fošen lípy s odlišnou hustotou (lípa X, lípa Y), čím vznikly dvě série vzorků. Naměřená hustota u referenčních vzorků (**fošna Y, 20 °C**) je **541 kg·m⁻³** a u druhé sady referenčních vzorků (**fošna X, 20 °C**) je **485 kg·m⁻³**. Každá série obsahovala tři sady zkušebních vzorků (referenční sada, sada termicky upravená při teplotě 165 °C a sada upravená při teplotě 210 °C) (Novák, 2018).

8.1.2.1 Termická modifikace

Termická úprava vzorků probíhala v termokomoře od firmy Katres s.r.o. (Jihlava). Tato komora je součástí výzkumného střediska v areálu Truba v Kostelci nad Černými lesy. Modifikace vzorků probíhala finskou metodou. Jedna sada byla ponechána bez tepelné úpravy (referenční), druhá sada prošla tepelnou úpravou při 165 °C a třetí při 210 °C (Novák, 2018).

8.1.2.2 Klimatizování

Po tepelné úpravě následoval proces klimatizování vzorků. Tento proces probíhal v klimatizační skříni. V této skříni byla nastavena teplota 20 °C a relativní vlhkost vzduchu 65 %. Toto klimatizování probíhalo až do bodu, ve kterém se již neměnila váha zkušebních vzorků, a bylo dosaženo takzvané rovnovážné vlhkosti. Klimatizování je jeden ze základních požadavků před vykonáním jednotlivých zkoušek. Tímto procesem se dosahuje stavu, který udává stejné podmínky pro všechny zkušební tělesa, a tím pádem se eliminují chyby, které by mohly vlivem rozdílných podmínek nastat (Novák, 2018).

8.1.3 Extrakce dřeva

Z důvodu karcinogenity benzenu je poslední dobou využívána směs tvořená toluenem a ethanolu, která umožňují ze vzorku dřeva vyextrahovat i látky pryskyřičného charakteru (Hájková, 2019). Stanovení probíhá podle normy Tappi T 6 wd-73 (Tappi, 2015h). Při extrakci byly použity tyto chemikálie: ethanol (C_2H_6O), toluen (C_7H_8).

Před extrakcí byly zváženy prázdné frity a prázdné baňky s přesností na 4 desetinná místa. Hmotnost dávkovaného dezintegrovaného vzorku dřeva činí cca 2 g, jelikož je touto extrakcí upravován vzorek pro stanovení celulózy. Binární směs ethanol-toluen byla namíchána v objemovém poměru 7:3. Do varné baňky bylo nalito 230 ml takto namíchané směsi. Po sestavení Soxhletovy aparatury a otevření přívodu vodovodní vody do chladiče byl nastaven příkon topného hnízda tak, aby docházelo k varu rozpouštědla za atmosférického tlaku a za 1 hodinu bylo dosaženo 4 extrakčních cyklů.

Celková doba extrakce činí 6 hodin. Po ukončení extrakce byl vzorek sušen a baňka odpařena, vysušena, zvážena a množství extraktu dopočítáno podle níže uvedené rovnice.

$$X_{TE} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} * 100 [\%]$$

Δm značí rozdíl hmotností ve varné baňce [g] a hodnota $m_{a.s.}$ je absolutně suchá navážka dřev použitá pro extrakci [g] (Hájková, 2019).

8.1.4 Izolace celulózy dle Seiferta

Úkolem této části laboratorního procesu byla izolace a zároveň kvantitativního stanovení obsahu celulózy ve vzorcích dle schématu na obr. 11 (Obrázek 11: Návrh experimentu). Za potřebí byly tyto chemikálie: acetylaceton (penta-2,4-dion, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$), 1,4-dioxan (diethylendioxid), kyselina chlorovodíková (HCl), methanol (methylalkohol, CH_3OH) a voda.

Seifertova celulóza byla stanovena z rafinátu po extrakci látek do acetonu. Do 50 ml baňky s plochým dnem a širokým zábrusem se navážilo cca 1 g vzorku po extrakci a k němu bylo napipetováno 6 ml acetylacetonu, 2 ml 1,4-dioxanu a 1,5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Tato baňka se částečně ponořila do vodní lázně a na horní část byl nasazen zpětný chladič. Od začátku varu probíhá vaření 30 minut. Poté se baňka se vzorkem vyjmula z vodní lázně a došlo k jejímu postupnému ochlazení. Ke vzorku se přidalo 40 ml methanolu a obsah této baňky byl zfiltrován na předem zvážené fritě S3. Poté byl tuhý vzorek na fritě postupně promícháván 100 ml methanolu, 40 ml horké vody, 40 ml dioxanu a 50 ml methanolu. Každý stupeň promývání musel být uskutečněn za atmosférického tlaku, kdy hnací silou filtrace byl pouze hydrostatický tlak kapaliny nad fritou, aby byl tuhý vzorek ve styku s promývací látkou nejméně 2 minuty. Teprve potom je možné filtrát odsát. Promytý vzorek byl přes noc sušen v laboratoři a poté dosušen při teplotě 105 °C po dobu 90 minut a následně zvážen.

Hmotnostní zlomek Seifertovy celulózy (X_{SC}) se počítá pomocí rozdílu hmotnosti frity s vysušeným tuhým vzorkem a hmotnosti prázdné frity (Δm), navážky vzdušného suchého vzorku a jeho vlhkosti, tedy:

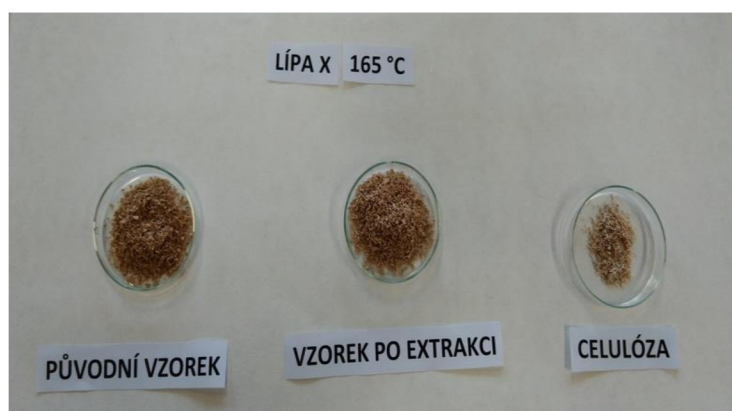
$$X_{SC} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}}$$



Obrázek 12: Lípa X – referenční vzorek

Pozn.: původní vzorek (vlevo), dezintegrováný vzorek po extrakci v toluen-ethanolové směsi (uprostřed), izolovaná Seifertova celulóza (vpravo)

Zdroj: vlastní



Obrázek 13: Lípa X – vzorek termicky modifikovaný při 165 °C

Pozn.: původní vzorek (vlevo), dezintegrováný vzorek po extrakci v toluen-ethanolové směsi (uprostřed), izolovaná Seifertova celulóza (vpravo)

Zdroj: vlastní



Obrázek 14: Lípa X – vzorek termicky modifikovaný při 210 °C

Pozn.: původní vzorek (vlevo), dezintegrováný vzorek po extrakci v toluen-ethanolové směsi (uprostřed), izolovaná Seifertova celulóza (vpravo)

Zdroj: vlastní

8.1.5 Stanovení dalších složek dřeva

8.1.5.1 Lignin

Klasonův lignin byl stanoven podle normy Tappi T 222 om-11 (Tappi, 2006) v rámci výzkumné práce D. Nováka při doktorském studiu a v této práci je jeho kvantitativní obsah ve vzorcích využit pouze pro komplexní srovnání chemického složení analyzovaných vzorků podrobených termické modifikaci.

8.1.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)

FT-IR spektra celulóзовé pelety byla zaznamenána na spektrometru Nicolet iS10 FT-IR vybaveném vzorkovacím příslušenstvím Smart iTR s útlumovou celkovou odrazivostí (ATR) (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Spektra byla získána akumulací 64 interferogramů s rozlišením 4 cm^{-1} v absorbančním módu při vlnočtu v rozsahu $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Spektrální píky byly měřeny pomocí softwaru OMNIC 8.0 (Thermo Fisher Scientific). Všechna spektra byla korigována na základní linii, dekonvulována a normalizována na pík 1032 cm^{-1} , který je přiřazen C-O valenční vibraci v celulóze. Nakonec byl vytvořen průměr ze čtyř měření. Toto normalizované pásmo bylo použito jako reprezentativní spektrum pro každý vzorek (Tribulová a kol., 2017). Měření

FT-IR spekter bylo provedeno na Katedře chemie a chemických technologií na Technické univerzitě ve Zvoleně.

8.1.7 Stanovení stupně krystalinity a dalších parametrů

- **Celkový index krystalinity (TCI)** byl stanoven pomocí absorbančního poměru píků registrovaných při 1368 cm^{-1} , A_{1368} a při 2894 cm^{-1} , A_{2894} ,

$$TCI = \frac{A_{1368}}{A_{2894}}$$

- **index laterálního řádu (LOI)** byl stanoven pomocí poměru absorbance píků registrovaných při 1429 cm^{-1} , A_{1429} a při 897 cm^{-1} , A_{897} ,

$$LOI = \frac{A_{1429}}{A_{897}}$$

- **intenzita vodíkové vazby (HBI)** byla vypočtena jako poměr mezi absorbancí pásů při 3332 cm^{-1} , A_{3332} a 1320 cm^{-1} , A_{1320} (Tribulová a kol., 2017),

$$HBI = \frac{A_{3332}}{A_{1320}}$$

- **amorfní oblasti celulózy**

$$AMORF. O. (C - H/CH_2) = \frac{A_{2895}}{A_{1102}}$$

$$AMORF. O. (C - H/O - H) = \frac{A_{2895}}{A_{3332}}$$

9 Výsledky a diskuse

Kvantitativní posouzení obsahu celulózy a dalších složek ve vzorcích

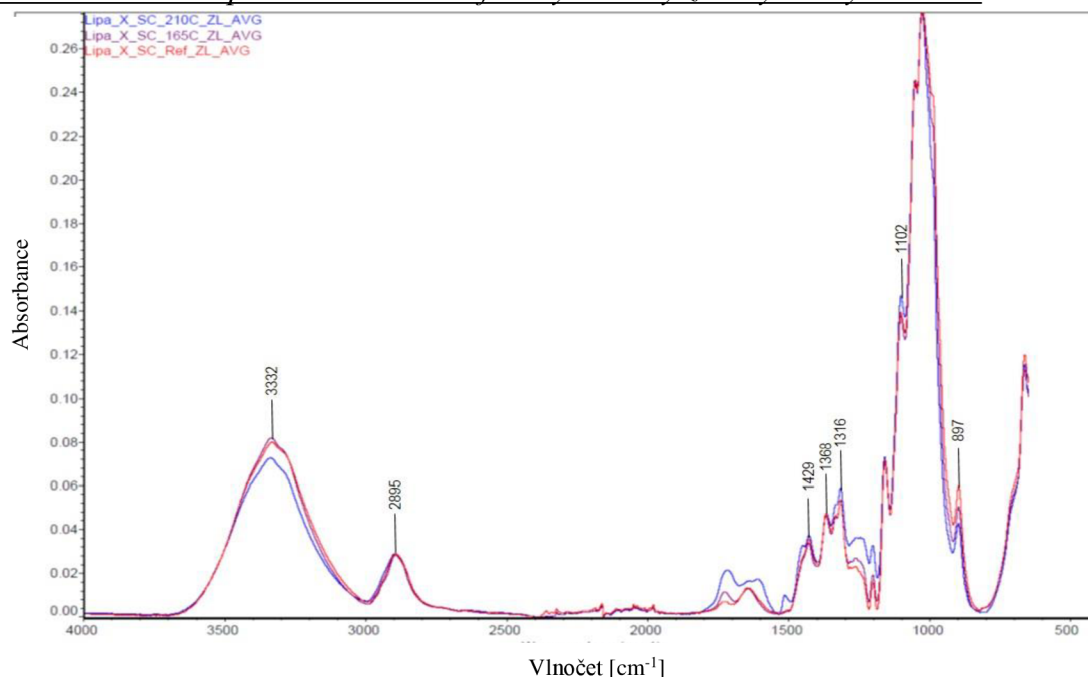
Tabulka 1: Chemický rozbor analyzovaných vzorků dřeviny

dřevina:	LÍPA X $\rho=485 \text{ kg/m}^3$			LÍPA Y $\rho=541 \text{ kg/m}^3$		
	Seifertova celulóza [%]					
vzorek	Referenční vzorek	165 °C	210 °C	Referenční vzorek	165 °C	210 °C
1	35,54	33,89	34,09	37,56	37,42	38,26
2	33,91	34,94	32,31	36,49	36,88	37,38
3	35,40	33,65	34,12	37,51	37,39	38,27
4	33,77	34,69	32,34	36,44	36,85	37,40
průměr	34,66	34,29	33,21	37,00	37,13	37,83
sm. odchylka	0,94	0,62	1,03	0,62	0,31	0,51
dřevina:	LÍPA X $\rho=485 \text{ kg/m}^3$			LÍPA Y $\rho=541 \text{ kg/m}^3$		
	Klasonův lignin [%]					
vzorek	Referenční vzorek	165 °C	210 °C	Referenční vzorek	165 °C	210 °C
1	17,79	28,66	36,59	21,71	28,52	33,25
2	19,40	29,44	35,06	21,72	29,23	35,04
3	19,41	28,72	35,09	21,68	28,50	33,25
4	17,80	29,50	36,63	21,69	29,21	35,05
průměr	18,60	29,08	35,84	21,70	28,87	34,15
sm. odchylka	0,93	0,45	0,89	0,02	0,41	1,03
dřevina:	LÍPA X $\rho=485 \text{ kg/m}^3$			LÍPA Y $\rho=541 \text{ kg/m}^3$		
	Extraktiva v EtOH+toluen [%]					
vzorek	Referenční vzorek	165 °C	210 °C	Referenční vzorek	165 °C	210 °C
1	4,31	5,25	7,22	3,47	5,27	7,93
2	3,85	5,21	7,47	3,32	5,79	8,12
3	3,84	5,73	7,23	3,47	5,27	7,93
4	4,29	5,77	7,47	3,31	5,79	8,12
průměr	4,07	5,49	7,35	3,39	5,53	8,02
sm. odchylka	0,26	0,30	0,14	0,09	0,30	0,11

V tabulce 1 je uvedeno zastoupení jednotlivých chemických složek dřeva, jak ve vzorcích referenčních, tak i termicky upravených. Jak je z výsledků zřejmé, referenční vzorek s vyšší hustotou dřevní hmoty obsahuje vyšší procentuální podíl Seifertovy celulózy a také ligninu. Výsledné hodnoty také představují očekávaný nárůst extraktivních látek u obou sérií vzorků se zvyšující se teplotou modifikace. Se zvyšující se teplotou zároveň dochází k relativnímu nárůstu obsahu ligninu, a to též v obou případech. Je

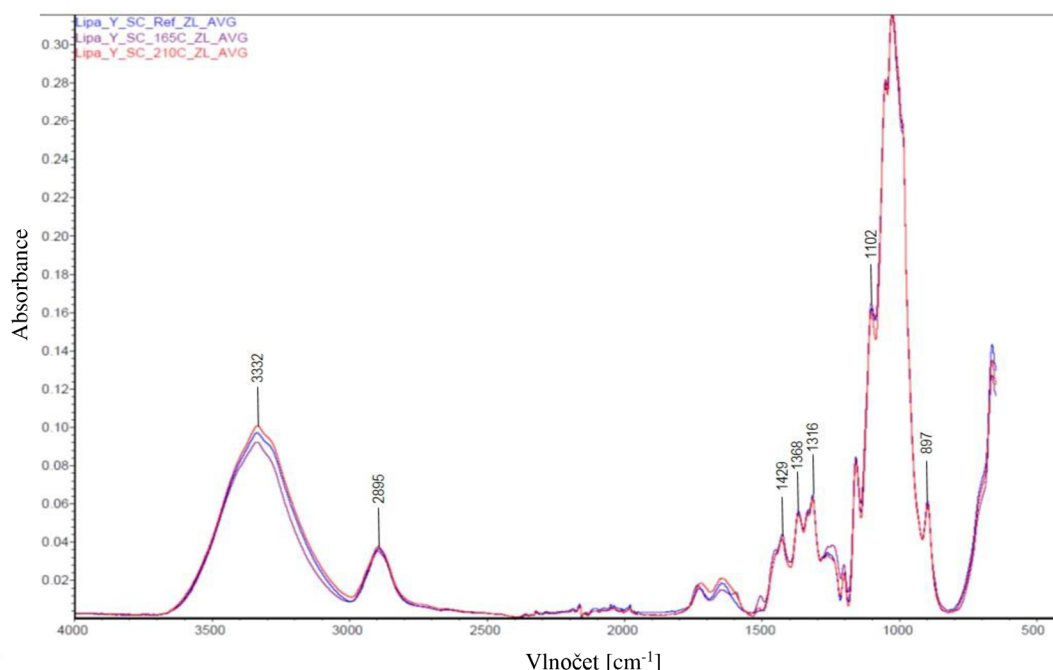
známo, že obsah ligninu se ve dřevě následkem termické modifikace zvyšuje. K degradaci ligninu dochází pouze při překročení hranice přes 200 °C (Hill, 2006). Obsah Seifertovy celulózy, při zvyšující se teplotě do 210 °C, se u vzorku s nižší hustotou (X) mírně snížil, zatímco u vzorku lípy s vyšší hustotou dřevní hmoty (Y) došlo k zanedbatelnému nárůstu. Celulóza vykazuje vyšší tepelnou odolnost oproti hemicelulózám a je velmi stabilní do teploty okolo 165 °C (Cai, 2020). S dále se zvyšující teplotou se obsah celulózy snižuje. Avšak nárůst teploty do 210 °C není tak významný, aby docházelo k výraznému snížení obsahu celulózy v takto modifikovaných vzorcích. Intenzivní degradace celulózy probíhá až při teplotách nad 250 °C. Jedná se o výsledek depolymerizačních reakcí a tvorby těkavých sloučenin během tepelné degradace (Kačíková a kol., 2013). Gašparík a kol. (2019) termicky modifikovali teak a meranti (160 a 210 °C). Jejich výsledky potvrzují, že postupným zvyšováním teploty dochází k pozvolnému nárůstu obsahu ligninu, celulózy i extraktivních látek vůči referenčnímu vzorku. Sikora a kol. (2018) taktéž modifikovali dřevo při teplotách 160 a 210 °C, ale využili dřevo smrku a dubu. Jejich výsledky taktéž potvrzují nárůst těchto základních chemických složek dřeva.

Naměřená FT-IR spektra izolované Seifertovy celulózy z analyzovaných vzorků



Obrázek 15: FT-IR spektra Seifertovy celulózy izolované ze série vzorků Lipa X - referenční termicky neošetřený vzorek (červeně), termicky modifikovaný vzorek při 165 °C (fialově), termicky modifikovaný vzorek při 210 °C (modře)

Obrázek 15 zobrazuje jednotlivá spektra vzorků lípy (X) s nižší hustotou - referenčního a termicky modifikovaných při teplotě 165 a 210 °C. Široký absorpční pás v oblasti kolem 3400 cm^{-1} se objevuje při O-H valenčních vibracích u polymerů (Yuan a kol., 2016). V tomto případě u celulózy oblast kolem 3332 cm^{-1} ukazuje při 165 °C mírný nárůst absorbance, naopak pokles vykazuje vzorek modifikovaný při maximální teplotě. Pásky naměřených spekter o vlnočtu 2895 cm^{-1} (C-H valenční vibrace v methylenových skupinách) (Hong a kol., 2021) mají hodnoty absorbance téměř beze změn. Pás kolem 1429 cm^{-1} ukazuje, že díky zvyšující se teplotě nastává malý nárůst absorbance. Kubovský a kol. (2020) uvádí, že to může být důkaz nárůstu množství krystalické celulózy. Absorpční pás při 1368 cm^{-1} (deformační vibrace CH_2 v celulóze a hemicelulózách) nevykazuje žádné zásadní změny. Pás okolo 1315 cm^{-1} odkazuje na krystalinitu celulózy. V tomto měření v oblasti 1318 cm^{-1} narostla absorbance u vzorku tepelně upraveného při 210 °C. Intenzita při 1102 cm^{-1} opět u vzorku upraveného při maximální teplotě rostla. Pás okolo 897 cm^{-1} se postupně snižoval se zvyšující teplotou modifikace. Pokud dojde v tomto pásmu ke snížení absorpce, je to důkaz o úbytku amorfnní formy celulózy (Åkerholm a kol., 2004).



Obrázek 16: FT-IR spektra Seifertovy celulózy izolované ze série vzorků Lípa X - referenční termicky neošetřený vzorek (modře), termicky modifikovaný vzorek při 165 °C (fialově), termicky modifikovaný vzorek při 210 °C (červeně)

Obrázek 16 zobrazuje naměřená spektra Seifertovy celulózy izolované ze vzorků lípy (Y) s vyšší hustotou než vzorek (X) - referenční a termicky modifikované při teplotě 165 a 210 °C. Oblast kolem 3332 cm⁻¹ vykazuje, při 165 °C, mírný pokles absorbance. U vzorku, který byl termicky modifikovaný při 210 °C absorbance naopak roste. Dva pásy při přibližně 2910 a 2850 cm⁻¹ souvisejí s asymetrickými a symetrickými valenčními vibracemi methylových a methylenových skupin (Yuan a kol., 2016). Při tomto měření byla v pásmu 2895 cm⁻¹ hodnota absorbance, stejně jako u vzorku X, téměř konstantní. Absorpční pás kolem 1420-1430 cm⁻¹ je spojen s množstvím krystalické struktury v celulóze. Pás detekovaný při 1420 cm⁻¹ je charakteristický pro celulózu II a amorfni celulózu. Pokud by byl obsah celulózy I významný, tento pás by se posunul na 1430 cm⁻¹. Zvýšení jeho intenzity představuje zvýšení obsahu celulózy I a snížení celulózy II. Absorpční pás při 1430 cm⁻¹ je obecně intenzivní v případě neupraveného celulóзовého materiálu, který se vyznačuje krystalickým typem celulózy I (Tribulová a kol., 2017). V tomto případě je absorpční pás na pozici 1429 cm⁻¹. Nejspíše tak dochází k relativnímu zvýšení obsahu celulózy, a především krystalického podílu. Absorpční pás při 1368 a 1318 cm⁻¹ nevykazoval výrazné změny. Intenzita absorbance v pásmu 1102 cm⁻¹ klesala s rostoucí teplotou. Intenzita pásu v oblasti 897 cm⁻¹ vypovídající o úbytku amorfni celulózy ve vzorku s rostoucí teplotou klesala, avšak ne tak razantně jako u předchozí série vzorku Seifertovy celulózy z lipového dřeva s nižší hustotou dřevní hmoty (X).

Výpočet celkového indexu krystalinity, indexu laterárního řádu, relativního podílu amorfni oblastí a energie vodíkových vazeb celulózy u analyzovaných vzorků

Tabulka 2: Výpočty parametrů TCI, LOI, HBI a amorfni oblastí jednotlivých vzorků celulózy (celkový index krystalinity (TCI), index laterárního řádu (LOI), intenzita vodíkové vazby (HBI), amorfni oblastí)

	Parametr	TCI 1368/2894	LOI 1429/897	Amorfni oblastí		HBI 3332/1320
	Vzorek			2895/1102	2895/3332	
↓ρ	Xref	1,63	0,60	0,24	0,36	1,26
	X165	1,76	0,68	0,18	0,28	1,39
	X210	1,83	0,87	0,16	0,29	1,44
↑ρ	Yref	1,76	0,68	0,20	0,33	1,46
	Y165	1,82	0,72	0,16	0,33	1,51
	Y210	1,89	0,95	0,14	0,29	1,61

Tabulka 3: Stanovená absorpance v charakteristických oblastech FT-IR spekter jednotlivých vzorků celulózy

Pozice (cm ⁻¹)		3332	2895	1429	1368	1316	1102	897
Vzorek								
Absorbance pro	Xref	0,0800	0,0289	0,0356	0,0472	0,0633	0,1200	0,0598
	X165	0,1050	0,0289	0,0479	0,0508	0,0754	0,1630	0,0709
	X210	0,0990	0,0289	0,0458	0,0529	0,0687	0,1790	0,0526
	Yref	0,0882	0,0289	0,0379	0,0508	0,0605	0,1480	0,0560
	Y165	0,0884	0,0289	0,0418	0,0526	0,0586	0,1780	0,0579
	Y210	0,1010	0,0289	0,0415	0,0545	0,0628	0,2080	0,0438

Poznámka: K vlnočtu 2895 cm⁻¹ byla provedena normalizace všech spekter z důvodu jejich porovnání.

Celkový index krystalinity (TCI) a index laterálního řádu (LOI) byly stanoveny z FT-IR spekter celulózy. Tyto parametry byly použity ke stanovení změn krystalinity celulózy v termicky modifikovaném dřevu lípy s rozdílnou hustotou (X, Y), které jsou porovnávány s referenčním vzorkem, tj. vzorkem z dané série, který nebyl termicky ošetřen. TCI je úměrné celkovému stupni krystalinity celulózy ve dřevě a LOI koreluje s celkovým stupněm uspořádání v celulóze. Krystalinita celulózy byla hodnocena pomocí těchto metod (Hrčka a kol., 2020): index laterálního řádu (LOI) z poměru výšek pásu 1429 cm⁻¹/897 cm⁻¹ a index celkové krystalinity (TCI) z poměrů výšek pásu 1368 cm⁻¹/2894 cm⁻¹.

Výsledné hodnoty TCI při porovnání výsledků v rámci každé série zanedbatelně vzrůstají s postupným nárůstem teploty. Hodnoty TCI celulózy jsou mírně vyšší v sérii vzorků lipového dřeva s vyšší hustotou oproti sérii lipového dřeva s nižší hustotou dřevní hmoty. Kačíková a kol. (2013) uvádí hodnoty pro TCI u termicky modifikovaného smrku 2,38 (referenční vzorek), 2,50 (158 °C), 2,56 (221 °C), zatímco při teplotě 251 °C byla výsledná hodnota 5,00. Dle hodnot můžeme pozorovat, že celkový index krystalinity byl v tomto případě víceméně konstantní až do teploty 220 °C a výraznější nárůst nastával až po překročení této hranice. Zvýšení krystalinity celulózy je ovlivněno degradací hemicelulóz a méně uspořádané celulózy. Proto se obvykle mluví o tzv. relativním zvýšení. Tato degradace nesouvisí jen s teplotou, ale i dobou tepelného zpracování (Kačík a kol., 2015). Dle Kačíkové a kol. (2013) dochází k větším úbytkům celulózy v termicky modifikovaném dřevě při teplotě okolo 190 °C a s největší pravděpodobností je to hlavní

příčina snížené pevnosti tepelně upraveného dřeva. Lopes a kol. (2017) modifikovali teakové dřevo při teplotě 180 a 200 °C. Výsledná hodnota TCI referenčního vzorku byla 2,78, při teplotě 180 °C 2,79 a při 200 °C byla tato výsledná hodnota 3,32. Rozmezí teplot 0-180-200 °C způsobuje významnější nárůst hodnot TCI. Výsledné hodnoty TCI v této práci korelují s hodnotami uvedených měření a nevykazují razantní výkyvy.

Zvýšení hodnot LOI bylo v obou sériích vzorků pozorováno se zvyšující se teplotou termické modifikace. Nárůst LOI při teplotě 165 °C je zanedbatelný, ovšem při teplotě 210 °C už nabývá většího významu a potvrzuje tento rostoucí trend. Stejně jako v případě TCI je i LOI mírně vyšší v sérii vzorků lipového dřeva s vyšší hustotou oproti sérii lipového dřeva s nižší hustotou dřevní hmoty. Tento parametr byl odhadnut poměrem absorbancí v pásech $1429\text{ cm}^{-1}/897\text{ cm}^{-1}$ FT-IR spekter analyzovaných vzorků (Lopes a kol., 2017). Zvýšení poměru naznačovalo, že při 210 °C celulóza podstoupila krystalizaci. Zaznamenaný nárůst hodnot tohoto indexu vyplývá z větší náchylnosti k degradaci amorfních oblastí celulózy (Hrčka a kol., 2020). Při porovnání výsledných hodnot s jinými autory bylo potvrzeno, že při zvyšující se teplotě dochází k nárůstu LOI. Termicky modifikovaný smrk: 1,15 (referenční vzorek), 2,50 (158 °C), 2,56 (221 °C) (Kačíková a kol., 2013). Tepelně upravené dřevo teaku: 0,13 (ref. vzorek), 0,15 (180 °C) a 0,17 (200 °C) (Lopes a kol., 2017). Výsledky ukazují, že všechny hodnoty TCI a LOI mírně vzrostly ve srovnání s referenčním vzorkem. Toto zvýšení krystalinity mohlo být způsobeno i rekrystalizací amorfních oblastí v důsledku přeskupení nebo reorientace celulózy uvnitř těchto oblastí. Vyšší krystalinita celulózy může být taktéž způsobena již zmíněným úbytkem amorfního podílu termickou modifikací (Tuong a Li, 2010).

Pro amorfni oblasti celulózy byly použity vrcholové intenzity pásů při vlnových délkách 2895 cm^{-1} a 1102 cm^{-1} přiřazené CH-sp^3 a C-O valenčním vibracím sekundárních alkoholů, a dále byly využity vrcholové intenzity pásů při vlnových délkách 2895 cm^{-1} a 3332 cm^{-1} přiřazené CH-sp^3 a O-H valenčním vibracím celulózy. Jak už bylo zmíněno výše, degradace amorfni oblasti vlivem tepelné modifikace přispívá k relativnímu zvýšení podílu krystalické celulózy ve dřevě. Kromě úbytku volných -OH skupin by zvýšená krystalinita celulózy mohla také přispět k vyšší hydrofobnosti dřeva. Výsledky měření

amorfních oblastí celulózy u termicky modifikovaného teaku, při poměru intenzit výšky píků $2900\text{ cm}^{-1}/1074\text{ cm}^{-1}$, byly: 1,98 (ref. vzorek), 0,98 (180 °C) a 0,92 (200 °C). Naopak při poměru intenzit výšky píků $2900\text{ cm}^{-1}/3474\text{ cm}^{-1}$ vyšly hodnoty takto: 4,58 (ref. vzorek), 4,46 (180 °C) a 4,31 (200 °C) (Lopes a kol., 2017). U výsledných hodnot této bakalářské práce můžeme pozorovat pokles amorfního podílu celulózy. Při porovnání s výsledky jiných autorů je patrné, že tento pokles nastal i při jiných měření. Tsuchikawa a Siesler (2003) ukázali, že tento pokles je způsoben rychlejším pronikáním rozpouštědla do amorfni oblasti než do té krystalické (Lopes a kol., 2017). Velký rozdíl v reaktivitě mezi amorfni a krystalickou celulózu má za následek rychlé odstranění amorfni celulózy v blízkosti povrchu makrofibril, což vede k obnažení svazků mikrofibril. Svazky mikrofibril mají relativně pomalé rychlosti hydrolyzy. Amorfni celulóza v blízkosti povrchu je tedy hydrolyzována jako první (Zhao a kol., 2007).

S ohledem na pohyblivost řetězce a vzdálenost vazeb je intenzita vodíkové vazby (HBI) celulózy úzce spjata s krystalovým systémem a stupněm intermolekulární pravidelnosti, tedy krystalinitou, a také s množstvím absorbované vody (Kačik a kol., 2015). Poměr mezi absorbancí pásů při 3332 a 1320 cm^{-1} byl použit pro zjištění hodnot HBI. Poměr mezi těmito pásy (3332 a 1320 cm^{-1}) tedy představuje, jak bylo výše zmíněno, množství vázané vody ve struktuře vlákna (Poletto a kol., 2014). Výsledky našeho měření však vykazují mírný nárůst těchto hodnot s rostoucí teplotou modifikace. Yuan a kol. (2016) uvádí, že by tento nárůst hodnot mohl být spojen se skutečností, že se tepelnou oxidací vytvořilo více skupin obsahujících kyslík a rozklad vody podpořil úpravu molekulární struktury za účelem vytvoření nových vodíkových vazeb ve struktuře krystalické celulózy. Hodnoty HBI vypočtené z naměřeného FT-IR spektra Seifertovy celulózy jsou mírně vyšší pro sérii vzorků lipového dřeva s vyšší hustotou dřevní hmoty oproti vzorkům s nižší hustotou.

Hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností vzorků termicky ošetřeného dřeva v souvislosti se změnou chemické struktury dřeva a krystalinity celulózy

Tabulka 4: Změny fyzikálně-mechanických vlastností tepelně ošetřeného lipového dřeva při teplotách 165 °C a 210 °C ve srovnání s referenčním neošetřeným dřevem.

Zdroj: Novák, 2018

Změny vlastností tepelně ošetřeného dřeva ve srovnání s referenčním (neošetřeným) dřevem v%.			
	Stupeň tepelné úpravy (°C)	Fošna (Y)	Fošna (X)
Hustota (kg/m ³)	165/REF	-2,9	-1,3
	210/REF	-7,6	-11,7
Dynamický modul pružnosti (MPa)	165/REF	4,5	-2,3
	210/REF	-2,2	-14,1
Statický modul pružnosti (MPa)	165/REF	10,7	3,2
	210/REF	5,8	-11,7
Pevnost v ohybu (MPa)	165/REF	10,9	0,6
	210/REF	-28,5	-49,0
Rázová houževnatost (J/cm ²)	165/REF	-23,8	-26,5
	210/REF	-56,7	-63,9
Vlhkost (%)	165/REF	-15,3	-16,5
	210/REF	-40,6	-38,9
Pevnost v tlaku podél vláken (MPa)	165/REF	14,6	13,6
	210/REF	20,7	4,8

Tabulka 4 obsahuje výsledky změn fyzikálně-mechanických vlastností tepelně ošetřeného lipového dřeva s rozdílnou hustotou dřevní hmoty ve srovnání se dřevem neošetřeným, které byly publikovány v bakalářské práci D. Nováka *Posouzení pružnostních a pevnostních vlastností neupraveného a termicky upraveného dřeva lípy* (Novák, 2018). Změny všech uvedených vlastností jsou způsobeny termickou modifikací, při které dochází k chemickým změnám ve struktuře dřeva. Vlivem termické úpravy lipového dřeva docházelo ke změnám jednotlivých vlastností dřeva v závislosti na tom, jakou výši teploty jsme při jeho modifikaci zvolili. Některé z vybraných vlastností (hustota, rázová houževnatost, vlhkost, bobtnání a sesychání) se za použití nižších teplot tepelné modifikace (tj. 165 °C) vyznačovaly okamžitým poklesem hodnot a jiné (statický a dynamický modul pružnosti, pevnost v ohybu, pevnost dřeva v tlaku ve směru vláken) mírným nárůstem hodnot determinujících tyto vlastnosti. Při tepelném ošetření dřeva vyššími teplotami (tj. 210 °C) docházelo již u většiny vlastností k poklesu hodnot. Jako

jediná vlastnost, která měla stoupající trend i při vyšší tepelné úpravě, byla pevnost v tlaku podél vláken, a to u lípy s větší hustotou. Tento fakt poukazuje na to, že i rozdílná hustota té samé dřeviny má význam při jeho tepelném ošetření. Při tepelné modifikaci dřeva musíme však brát v úvahu, které ze změn těchto vlastností jsou pro nás pozitivním přínosem a které naopak nejsou (Novák, 2018).

Hustota termicky modifikované lípy se z důvodu působení vyšší teploty snižovala. Gunduz a kol. (2009) na základě své studie zjistili, že tepelné zpracování způsobuje ztráty hmoty ve dřevě, což má negativní vliv na hustotu. Kučerová a kol. (2016) u tepelně upravené jedle zjistili při teplotě 150 °C byl úbytek hmotnosti 9,29 %, s narůstající teplotou na 220 °C tento úbytek vzrostl na 14,07 %, zatímco při 280 °C už tato hodnota byla 52,40 %. Z výsledků měření je patrné, že významnější pokles hustoty nastává primárně u vzorku s nižší hustotou. Z důvodu úbytku volných hydroxylových skupin (-OH) v chemické struktuře dřeva, který je možné potvrdit i v naměřených FT-IR spektech, dochází i k postupnému poklesu vlhkosti ve dřevě, neboť volné -OH skupiny v amorfni oblasti celulózy na sebe vážou vodu ve formě páry. Tato hygroskopicitá má na svědomí navlhavost dřeva, což je negativní jev, který se snažíme odstranit, např. různými způsoby impregnace (Woffová, 2018). V této práci byl ovšem prokázán nárůst hodnot HBI s rostoucí teplotou modifikace, který je spojován s tepelnou oxidací, během níž dochází k vytvoření nových vodíkových vazeb v krystalické struktuře celulózy. V tomto případě hodnocení termicky modifikovaných dřev není tedy vhodné používat parametr HBI k nepřímému hodnocení obsahu vlhkosti ve vzorku.

Pevnost v ohybu (MOR) se razantně změnila, tj. snížila, u obou vzorků X a Y při teplotě 210 °C. Při této teplotě se obsah polysacharidů ve dřevě výrazně snižuje a naznačuje degradaci holocelulózy. Sweet a Winandy (1999) zjistili, že hemicelulózy hrají důležitou roli u pevnosti dřeva. Rozsah těchto změn však závisí na podmínkách zpracování, jako například teplotě, času či tvaru vzorku (Kučerová a kol., 2016). Při teplotě 165 °C došlo v obou případech k nárůstu tohoto parametru (v případě vzorku X mírnému, v případě vzorku Y až o 10 %). Dynamický modul pružnosti (MOE) se měnil převážně u vzorku lípy s nižší hustotou (X). Ve všech případech hodnota v porovnání s referenčním vzorkem klesala, jen při teplotě 165 °C došlo u vzorku Y ke zvýšení tohoto

modulu. Tyto mechanické vlastnosti jsou dány především mechanickými vlastnostmi kovalentních vazeb celulóзовého řetězce, resp. délkou celulóзовého řetězce, tj. průměrným polymeračním stupněm. Nezanedbatelnou roli v tomto směru má i nadmolekulová struktura celulózy, a tedy vazby vodíkové a van der Waalsovy. S rostoucím podílem krystalické fáze ve vzorku, který se výrazněji projeví od teplot termické modifikace nad 210 °C, MOR i MOE obecně klesají, což výsledky této práce, i když neúměrně, potvrzují. Viditelný nárůst hodnot pevnosti v tlaku podél vláken s rostoucí teplotou souvisí se zvyšující se krystalinitou celulózy, ale i s relativním nárůstem obsahu ligninu.

10 Závěr

Úkolem této práce bylo zhodnotit změnu krystalinity celulózy u termicky modifikovaného lipového dřeva při teplotách 165 °C a 210 °C a tuto změnu zároveň porovnat se vzorkem referenčním (neošetřeným). Pro přiblížení dané problematiky a pro lepší porozumění tématu je práce doplněna informacemi například o termické modifikaci dřeva včetně popisu nejznámějších výrobních procesů či o důležitých chemických změnách ve dřevě vlivem termické modifikace, které jsou pro tuto práci zásadní.

Pro zhodnocení krystalinity celulózy byla zvolena nám dostupná metoda infračervené spektroskopie (FT-IR). Experimentální práce byla započata přípravou vzorků. Termicky modifikované dřevo bylo použito z bakalářské práce D. Nováka *Posouzení pružnostních a pevnostních vlastností neupraveného a termicky upraveného dřeva lípy* (2018). Před samotnou izolací celulózy bylo zapotřebí vzorky dřeva dezintegrovat, homogenizovat a extrahovat je v ethanol-toluenové směsi. Celulóza poté byla izolována dle Seiferta. Z izolované celulózy se vytvořila peleta vhodná pro analýzu pomocí infračervené spektroskopie. Výstupem těchto měření byla FT-IR spektra celulóзовých vzorků izolovaných z termicky modifikovaného (při 165 °C a 210 °C) dřeva a neošetřeného dřeva (referenční vzorek) lípy X a lípy Y, které se lišily hustotou dřevní hmoty (lípa X = 485 kg·m⁻³, lípa Y = 541 kg·m⁻³). Ze spekter pak byly pro jednotlivé vzorky vypočteny základní parametry charakterizující krystalinitu celulózy, tedy celkový index krystalinity (TCI), index laterálního řádu (LOI), intenzita vodíkové vazby (HBI) a podíl amorfních oblastí.

Výsledky této práce se chovají, při porovnání s jinými autory a jejich měřeními, velmi podobně a vykazují podobné trendy ve vývoji jednotlivých charakteristik souvisejících s krystalinitou celulózy vlivem rostoucí teploty. Byly zjišťovány, již výše uvedené parametry, tedy TCI, LOI, HBI a amorfní oblasti.

Výsledné hodnoty **TCI**:

- vzorek X: 1,63 (ref. vzorek), 1,76 (165 °C) a 1,83 (210 °C),
- vzorek Y: 1,76 (ref. vzorek), 1,82 (165 °C) a 1,89 (210 °C).

Výsledné hodnoty **LOI**:

- vzorek X: 0,60 (ref. vzorek), 0,68 (165 °C) a 0,87 (210 °C),
- vzorek Y: 0,68 (ref. vzorek), 0,72 (165 °C) a 0,95 (210 °C).

Jak je z výsledků zřejmé, vzorek Y vykazuje již u referenčního vzorku vyšší hodnoty u obou parametrů. Z toho vyplývá, že obsah krystalické části celulózy zpočátku závisí i na hustotě vzorku. Například celkový index krystalinity (TCI) a index laterárního řádu (LOI), u referenčního vzorku lípy Y, byl stejný jako u tepelně upraveného vzorku X při 165 °C. Hodnoty celkového indexu krystalinity (TCI) se u lípy X, jenž má nižší hustotu, zvýšily oproti referenčnímu vzorku o 7,9 % (165 °C) a o 12,3 % (210 °C). U vzorku lípy Y se tyto hodnoty také zvýšily, avšak méně než u vzorků lípy X. Hodnoty vůči referenčnímu vzorku vzrostly o 3,4 % (165 °C) a o 7,4 % (210 °C). Hodnoty indexu laterárního řádu (LOI) lípy X se při porovnání s referenčním vzorkem zvýšily o 13,3 % (165 °C) a o 45 % (210 °C). U vzorků lípy Y to bylo o 5,9 % (165 °C) a o 44,1 % (210 °C).

Výsledky podílu **amorfních oblastí** pro poměr intenzit výšky píků 2895 cm⁻¹/1102 cm⁻¹ měly tyto hodnoty:

- vzorek X: 0,24 (ref. vzorek), 0,18 (165 °C) a 0,16 (210 °C),
- vzorek Y: 0,20 (ref. vzorek), 0,16 (165 °C) a 0,14 (210 °C).

Obsah takto definované amorfní části celulózy klesl u vzorků lípy X o 25 % (165 °C) a o 33,3 % (210 °C) vůči vzorku referenčnímu. U lípy Y byl pokles podobný, zde došlo ke snížení obsahu amorfního podílu o 20 % (165 °C) a o 30 % (210 °C).

Naopak při poměru intenzit výšky píků 2895 cm⁻¹/3332 cm⁻¹ vyšly hodnoty takto:

- vzorek X: 0,36 (ref. vzorek), 0,28 (165 °C) a 0,29 (210 °C),
- vzorek Y: 0,33 (ref. vzorek), 0,33 (165 °C) a 0,29 (210 °C).

U těchto hodnot nastal pokles při porovnání s referenčním vzorkem o 22,2 % (165 °C) a o 19,4 % (210 °C) u vzorků lípy X. U vzorku lípy Y, který byl modifikovaný

při teplotě 165 °C ke změně nedošlo, pokles nastal jen u vzorku modifikovaného při 210 °C a to o 12,1 %.

Obsah amorfni oblasti v celulóze taktéž souvisí zpočátku s hustotou dřevní hmoty. Výsledky jasně ukazují, že celulóza vzorku s vyšší hustotou obsahuje menší podíl amorfni části. Je to dáno tím, jak už bylo výše uvedeno, že naopak obsahuje vyšší podíl části krystalické. S postupným nárůstem teploty docházelo u obou vzorků k degradaci amorfni oblastí, což nám dokazují výše zmíněné hodnoty.

Parametry TCI a LOI se díky rostoucí teplotě postupně navyšovaly. Na základě infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací lze dojít k závěru, že díky působení zvýšené teploty na dřevo dochází k chemickým změnám. Tyto změny způsobují degradaci hemicelulóz a méně uspořádané celulózy. Amorfni část celulózy degraduje dříve, oproti té krystalické, a tím pádem dochází k nárůstu krystalinity u analyzovaných vzorků. Výsledky nevykazují razantní změny, neboť nejvyšší zvolená teplota při termické modifikaci byla 210 °C. Tato teplota však tvoří hranici, kdy dochází k významnějším změnám chemické struktury celulózy.

Taktéž termická modifikace ovlivňuje i mechanické a fyzikální vlastnosti dřeva. V rámci této práce využívající vzorky termicky modifikovaného dřeva lípy z výše uvedené bakalářské práce bylo možné okomentovat již dříve naměřená data, tedy zhodnotit vliv chemických změn způsobených termickou modifikací na mechanické a fyzikální vlastnosti takto upraveného dřeva. Hodnoty těchto vlastností se vlivem zvyšující se teploty snižovaly, a to prakticky u všech hodnocených parametrů. Vlastnosti byly hodnoceny tyto: hustota, rázová houževnatost, vlhkost, statický a dynamický modul pružnosti a pevnost v ohybu. Nárůst nastal jen u pevnosti v tlaku podél vláken. Je to spojeno se zvyšující se krystalinitou celulózy, ale i s relativním nárůstem obsahu ligninu. Tento nárůst nám dokládají výsledky z chemické analýzy stanovení obsahu Klasonova ligninu.

Termicky modifikované lipové dřevo se na trhu příliš nevyskytuje. Provést měření na tomto druhu dřeviny mi dalo možnost pozorovat, jak se toto dřevo bude chovat a jaké změny vlastností i struktury u něj nastanou. Termická modifikace se celosvětově provádí

z velké části na jehličnatých dřevinách. Lipové dřevo prozatím není v této oblasti prozkoumané, tak jako jiné druhy. Výsledné hodnoty tak byly porovnávány i s jinými druhy dřevin než právě s lípou. Rostlé lipové dřevo je pevné, ale málo odolné vůči napadení červotočem. Z tohoto důvodu je termická modifikace velmi vhodným způsobem ochrany lipového dřeva.

Metodiku měření nebo i získané výsledky, které jsou součástí této práce, mohou v budoucnu použít i jiní autoři pro naplánování podobného experimentu či porovnání jejich výsledků. Jistě zajímavé by bylo doplnit měření pro vzorky termicky ošetřené při vyšších teplotách, ač je to v praxi technologie výroby termodřeva spíše nereálné, neboť jak už bylo výše uvedeno, k významnějším změnám chemické struktury celulózy dochází až při teplotách nad 210 °C. Do této teploty dochází převážně k degradaci amorfních hemicelulóz, díky kterým vzrůstá obsah krystalické fáze celulózy ve vzorcích víceméně zdánlivě.

Měření a praktickou část by také bylo možné v následující fázi rozšířit o další 2 metody měření sloužící ke stanovení stupně krystalinity celulózy, tedy o nukleární magneticko-rezonanční (NMR) spektroskopii a rentgenovou difrakci (XRD). Jejich výsledky a přesnost by pak bylo možné navzájem porovnat. V každém případě lze potvrdit, že zde použitá technika FT-IR je vhodnou a dostupnou instrumentální metodou k relativnímu stanovení obsahu krystalických a amorfních fází ve vzorcích termicky ošetřeného dřeva po izolaci celulózy.

11 Seznam literatury a použitých zdrojů

11.1 Literární zdroje

1. ATES, S.; AKYILDIZ, M.H.; OZDEMIR, H. Effects of heat treatment on calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood. *BioResources*. [online]. 2009, 4, 3 s. 1032-1043. [cit. 2022-01-12] Dostupné online: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/BioRes_04/BioRes_04_3_1032_Ates_AO_Effects_Heat_Treat_Calabrian_Pine_Wood_549.pdf>
2. ÅKERHOLM, M.; HINTERSTOISSER, B.; SALMÉN, L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate Research* [online]. 2004, 339, 3. s. 569-578 [cit. 2022-02-10]. Dostupné online: <doi:10.1016/j.carres.2003.11.012>. ISSN 00086215
3. BOONSTRA, M. *A two-stage thermal modification of wood*. [online] Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008, 297 s. [cit. 2022-02-10] Dostupné online: <<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748345>>
4. BOONSTRA, M. J.; van ACKER, J.; KEGEL, E.; STEVENS, M. Optimisation of a two-stage heat treatment process: durability aspects. *Wood Science and Technology* [online]. 2007, 41, 1. s. 31-57 [cit. 2022-02-10]. Dostupné online: <doi:10.1007/s00226-006-0087-4>. ISSN 0043-7719
5. BORREGA, M.; KÄRENLAMPI, P.P. Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. *European Journal of Wood and Wood Products* [online]. 2010, 68, 2. s. 233-235 [cit. 2022-03-15]. Dostupné online: <doi:10.1007/s00107-009-0371-8>. ISSN 0018-3768.
6. CAI, C. *Effects of long-term moisture and weather exposure on the structure and properties of thermally modified wood*. [S. l.]: Dissertationes Forestales [online]. 2020, 298 s. [cit. 2022-01-02]. Dostupné online: <doi:10.14214/df.298>. ISSN 17957389
7. CANDELIER, K.; THEVENON, M-F.; PETRISSANS, A.; DUMARCAY, S.; GERARDIN, P.; PETRISSANS, M. Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: a review. *Annals of Forest Science* [online]. 2016, 73, 3. s. 571-583 [cit. 2022-03-22]. Dostupné online: <doi:10.1007/s13595-016-0541-x>. ISSN 1286-4560.

8. COST Action E22. *Environmental Optimisation of Wood Protection* [online]. Proceedings of the Final Conference, 22-23 March 2004, Estoril Portugal. COST Office, 260 s. ISBN 9289800348 [cit. 2022-01-05]. Dostupné online: <<https://www.cost.eu/actions/E22/>>.
9. ČABALOVÁ, I.; KAČÍK, F.; KAČÍKOVÁ D.; ORAVEC, M. Vplyv sálavého ohrevu na chemické zmeny smrekového dreva: The influence of radiant heating on chemical changes of spruce wood. *Acta facultatis xylogologiae Zvolen: vedecký časopis Drevárskej fakulty* [online]. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2013, 55, 2. s. 59-66. [cit. 2021-12-23]. Dostupné online: <<https://www.proquest.com/docview/1657420267/fulltext/45FF94CBC0134D79PQ/1?accountid=119841>>. ISSN 1336-3824
10. DAŇKOVÁ, J.; MURÍNOVÁ, T.; REINPRECHT, L.; MAMOŇOVÁ, M. Modifikace dřeva silikony jako potenciální perspektivní technologie ochrany dřevěných stavebních konstrukcí proti korozi / Wooden modification by silanols a potentially promising technology to timber protection. *Koroze a ochrana materiálu* [online]. 2014, 58, 4. s. 107-112 [cit. 2021-12-24]. Dostupné online: <doi.org/10.1515/kom-2015-0003>. ISSN 1804-1213.
11. DEJMAL, A. *SUŠENÍ A MODIFIKACE DŘEVA: (UČEBNÍ TEXTY)* [online]. Brno: [s. n.], 2017, 85 s. [cit. 2022-01-05]. Dostupné online: <https://fraxinus.mendelu.cz/vyuka/soubory/TMZD_NMS/Povinne_predmety/Modifikace_dreva/HUD%20MOD%20text%202017.pdf>.
12. ESTEVES, B.M.; PEREIRA H.M. Wood modification by heat treatment. A review. *BioResources* [online]. Raleigh: North Carolina State University, 2009, 4, 1. s. 370–404. [cit. 2021-12-24]. Dostupné online: <<https://sci-hub.se/10.1515/HF.2008.057>>. ISSN: 1930-2126.
13. FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, ThermoWood Handbook [online]. c/o Wood Focus Oy. Helsinki, Finland, 2003. 66 s. [cit. 2021-03-10]. Dostupné online: https://asiakas.kotisivukone.com/files/en.thermowood.palvelee.fi/downloads/tw_handbook_080813.pdf

14. FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, ThermoWood Handbook [online]. c/o Wood Focus Oy. Helsinki, Finland, 2021. 56 s. [cit. 2021-03-10]. Dostupné online:
https://asiakas.kotisivukone.com/files/en.thermowood.palvelee.fi/tiedostot/web_thermowood_handbook.pdf
15. FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, Production statistics 2018. [online]. c/o Wood Focus Oy. Helsinki, Finland, 2018. 56 s. [cit. 2021-03-10]. Dostupné online:
<https://asiakas.kotisivukone.com/files/en.thermowood.palvelee.fi/uutiset/Productionstatistics2018.pdf>
16. FONER, H.A.; ADAN, N. The Characterization of Papers by X-Ray Diffraction (XRD): Measurement of Cellulose Crystallinity and Determination of Mineral Composition, *Journal of the Forensic Science Society* [online]. 1983, volume 23, issue 4, pages 313-321. Dostupné online: <[https://doi.org/10.1016/S0015-7368\(83\)72269-3](https://doi.org/10.1016/S0015-7368(83)72269-3)>. ISSN 0015-7368
17. HRČKA, R.; KUČEROVÁ, V.; HÝROŠOVÁ, T.; HÖNIG, V. Cell Wall Saturation Limit and Selected Properties of Thermally Modified Oak Wood and Cellulose. *Forests* [online]. 2020, 11, 6 [cit. 2022-03-25]. Dostupné online: <[doi:10.3390/f11060640](https://doi.org/10.3390/f11060640)> ISSN 1999-4907.
18. FOSTON, M. B.; HUBBELL, C. A.; RAGAUSKAS, A. J. Cellulose Isolation Methodology for NMR Analysis of Cellulose Ultrastructure. *Materials* [online]. 2011, 4, 11. s. 1985-2002 [cit. 2022-03-19]. Dostupné online: <[doi:10.3390/ma4111985](https://doi.org/10.3390/ma4111985)> ISSN 1996-1944.
19. GAŠPARÍK, M.; GAFF, M.; KAČÍK, F.; SIKORA, A. Color and chemical changes in teak (*Tectona grandis* L. f.) and meranti (*Shorea* spp.) wood after thermal treatment, *BioRes.* [online]. 2019, 14, 2. s. 2667-2683 Dostupné online: <<https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/color-and-chemical-changes-in-teak-tectona-grandis-l-f-and-meranti-shorea-spp-wood-after-thermal-treatment/>>.

20. GUNDUZ, G.; KORKUT, S.; AYDEMIR, D.; BEKAR, I. THE DENSITY, COMPRESSION STRENGTH AND SURFACE HARDNESS OF HEAT TREATED HORNBEAM (*Carpinus betulus* L.) WOOD. *Maderas. Ciencia y tecnología* [online]. 2009, 11, 1, s. 61-70. [cit. 2022-03-25]. Dostupné online: <doi:10.4067/S0718-221X2009000100005>. ISSN 0718-221X.
21. HASANAGIĆ, R.; GANGULY, S.; BAJRAMOVIĆ, E.; HASANAGIĆ, A. Mechanical properties changes in fir wood (*abies* sp.), linden wood (*tilia* sp.), and beech wood (*fagus* sp.) subjected to various thermal modification process conditions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2021, 1208, 1. 10 s. [cit. 2022-03-01]. Dostupné online: <doi:10.1088/1757-899X/1208/1/012025>. ISSN 1757-8981.
22. HÁJKOVÁ, K. *Vytěšňovací praní natronové buničiny*. Disertační práce. Pardubice: Univerzita Pardubice. 2019. 165 s.
23. HONG, T.; YIN, J-Y.; NIE, S-P.; XIE, M-Y. Applications of infrared spectroscopy in polysaccharide structural analysis: Progress, challenge and perspective, *Food Chemistry: X* [online]. 2021, 12. s. 100-168. Dostupné online: <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2021.100168>. ISSN 2590-1575.
24. HOUŠKOVÁ, T. *Experimentální výzkum ochrany dřevěných prvků pomocí moderních technologií* [online]. Praha. 2017 94 s. Diplomová práce. ČEKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. [cit. 2022-02-12] Dostupné online: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/67969/F1-DP-2017-Houskova-TerezaExperimentalni_vyzkum_ochrany_drevenych_prvku_pomoci_modernich_tehnologii.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
25. HILL, C.; ALTGEN, M.; RAUTKARI, L. Thermal modification of wood-a review: chemical changes and hygroscopicity. *Journal of Materials Science* [online]. 2021, 56, 11. s. 6581-6614 [cit. 2022-02-12]. Dostupné online: <doi:10.1007/s10853-020-05722-z>. ISSN 0022-2461.
26. HILL, C. *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes* [online]. 1. vyd. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 239 s. [cit. 2022-02-12]. Dostupné online: <https://sci-hub.se/10.1002/0470021748>. ISBN 978-0-470-02172-9

27. IOELOVICH, M. Physicochemical methods for determination of cellulose crystallinity. *ChemXpress* [online]. 2016, 9, 3. s. 245-251. [cit. 2022-02-12]. Dostupné online: https://www.researchgate.net/profile/M-Ioelovich/publication/288663382_Physicochemical_methods_for_determination_of_cellulose_crystallinity/links/5682814508ae1e63f1efe421/Physicochemical-methods-for-determination-of-cellulose-crystallinity.pdf
28. JU, X.; BOWDEN, M.; BROWN, E. E.; ZHANG, X. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2015, 123. s. 476-481 [cit. 2021-12-18]. Dostupné online: <doi:10.1016/j.carbpol.2014.12.071 ISSN 01448617>.
29. JURČYKOVÁ, T.; KAČÍK F. 2020. *Chemické zpracování dřeva*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 167 s. ISBN 978-80-213-3104-4.
30. KAČÍK, F.; KAČÍKOVÁ, D. *Chemické zmeny pri termickej modifikácii dreva. Trieskové a beztrieskové obrábanie dreva 2010: VII. medzinárodná vedecká konferencia* [online]. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2010, s. 299-304. [cit. 2022-01-10]. Dostupné online: <https://kod.tuzvo.sk/sites/default/files/kacik_kacikova.pdf>. ISBN 978-80-228-2143-8.
31. KAČÍK, F.; TRIBULOVÁ T. *Chemie dřeva*. V Praze: Česká zemědělská univerzita. 2020. 101 s. ISBN 978-80-213-2938-6.
32. KAČÍK, F.; ŠMÍRA, P.; KAČÍKOVÁ, D.; VELKOVÁ, V.; NASSWETTROVÁ, A.; VACEK, V. Chemical alterations of pine wood saccharides during heat sterilisation. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2015, 117, s. 681-686 [cit. 2022-03-25]. Dostupné online: <doi:10.1016/j.carbpol.2014.10.065>. ISSN 01448617.
33. KAČÍKOVÁ, D.; KUBOVSKÝ, I.; GAFF, M.; KAČÍK, F. Changes of Meranti, Padauk, and Merbau Wood Lignin during the ThermoWood Process. *Polymers* [online]. 2021, 13, 993, 15 s. [cit. 2022-01-10]. Dostupné online: <<https://doi.org/10.3390/polym13070993>>.
34. KAČÍKOVÁ, D.; KAČÍK, F.; ČABALOVÁ, I.; ĎURKOVIČ, J. Effects of thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood, *Bioresource Technology* [online]. 2013, 144, s. 669-674. Dostupné online: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.110>>. ISSN 0960-8524.

35. KAČÍKOVÁ, D.; KAČÍK, F. Vplyv termického pôsobenia na zmeny lignínu smrekového dreva: Influence of thermal loading at spruce wood lignin alteration. *Acta facultatis xylogologiae Zvolen: vedecký časopis Drevárskej fakulty*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene [online]. 2009, 51, 2, s. 71-78. [cit. 2021-12-26]. Dostupné online: <file:///C:/Users/42072/Desktop/BP%20%20C5%A4oupal%20Jakub/Moje%20NAV%C3%8DC/07-2-09-kacikova-kacik%20VPLYV.pdf>. ISSN 1336-3824
36. KAČÍKOVÁ, D.; KAČÍK, F. *Chemické a mechanické zmeny dreva pri termickej úprave*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene. 2011. ISBN 978-80-228-2249-7.
37. KUBŠ, J. *Termicky modifikované drevo (THERMOWOOD®) vliv nezávislých parametrů (technickotechnologických) na závislé parametry (energetické a kvalitativní) při rovinném frézování* [online]. Praha, 2019, 166 s. Disertační práce. Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta lesnická a dřevařská. [cit. 2022-01-12]. Dostupné online: <file:///C:/Users/42072/Downloads/jiri-kubs-2019%20(4).pdf>
38. KUBOVSKÝ, I.; KAČÍKOVÁ, D.; KAČÍK, F. Structural Changes of Oak Wood Main Components Caused by Thermal Modification. *Polymers* [online]. 2020, 12, 2. [cit. 2022-03-22]. Dostupné online: <doi:10.3390/polym12020485>. ISSN 2073-4360.
39. KUČEROVÁ, V.; KAČÍK, F.; SOLÁR, R.; SIVÁK, J. Porovnanie rôznych metód stanovenia celulózy po termickej degradácii smrekového dreva: Comparison of various methods of cellulose determination after thermal loading of spruce wood. *Acta facultatis xylogologiae Zvolen: vedecký časopis Drevárskej fakulty*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene [online]. 2009, 51, 1, s. 5-10. [cit. 2022-01-02] Dostupné online: <https://df.tuzvo.sk/sites/default/files/01-1-09-kucerova-kacik-solar-sivak.pdf>. ISSN 1336-3824
40. KUČEROVÁ, V.; LAGAŇA, R.; VÝBOHOVÁ, E.; HÝROŠOVÁ, T. The Effect of Chemical Changes during Heat Treatment on the Color and Mechanical Properties of Fir Wood. *BioResources* [online]. 2016, 11, 4, s. 9079-9094 [cit. 2022-02-10]. Dostupné online: <doi:10.15376/biores.11.4.9079-9094> ISSN 1930-2126.

41. LOPES, J. de O.; GARCIA, R. A.; Dias de SOUZA, N. Infrared spectroscopy of the surface of thermally-modified teak juvenile wood. *Maderas. Ciencia y tecnología* [online]. 2018. [cit. 2022-03-20]. Dostupné online: <doi:10.4067/S0718-221X2018005041901>. ISSN 0718-221X.
42. LUPTÁKOVÁ, J.; KAČÍK, F. *Vplyv termickej sterilizácie na chemické zmeny sacharidov a lignínu borovicového dreva. Zem v pasci? 2016: Konferencia s medzinárodnou účasťou, Hodruša-Hámre, 2016, s. 133-140* [cit. 2022-01-05] Dostupné online:
<https://www.researchgate.net/publication/309319601_VPLYV_TERMICKEJ_STERILIZACIE_NA_CHEMICKE_ZMENY_SACHARIDOV_A_LIGNINU_BOROVICOV_EHO_DREVA_INFLUENCE_OF_THE_HEAT_STERILISATION_ON_CHEMICAL_CHANGES_OF_THE_PINE_WOOD_SACCHARIDES_AND_LIGNIN>.
43. MOORE, A. K.; OWEN, N. L. INFRARED SPECTROSCOPIC STUDIES OF SOLID WOOD. *Applied Spectroscopy Reviews* [online]. 2001, 36, 1, s. 65-86 [cit. 2022-03-20]. Dostupné online: <doi:10.1081/ASR-100103090> ISSN 0570-4928.
44. NOVÁK, D. *Posouzení pružnostních a pevnostních vlastností neupraveného a termicky upraveného dřeva lípy*. Praha, 2018, s. 98. Bakalářská práce. Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta lesnická a dřevařská.
45. NOVÁKOVÁ, M.; ĎUROVIČ, M. Methods of increasing the fire resistance of paper products. *Koroze a ochrana materialu* [online]. 2020, 64, 3, s. 100-107 [cit. 2022-03-15]. Dostupné online: <doi:10.2478/kom-2020-0015>. ISSN 1804-1213.
46. PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels* [online]. 2010, 3, 1, s. 1-10 [cit. 2022-03-17]. Dostupné online: <doi:10.1186/1754-6834-3-10>. ISSN 1754-6834.
47. POLETTO, M.; ORNAGHI, H.; ZATTERA, A. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials* [online]. 2014, 7, 9, s. 6105-6119 [cit. 2022-03-25]. Dostupné online: <doi:10.3390/ma7096105>. ISSN 1996-1944.
48. REINPRECHT, L. *Ochrana dreva*. 1. vyd. Zvolen: Technická univerzita. 2008, 453 s. ISBN 978-80-228-1863-6.

49. REINPRECHT, L.; PÁNEK, M. *Trvanlivost a ochrana dřeva*. 1. vyd. Praha: Česká zemědělská univerzita, 2016. 133 s. ISBN 978-80-213-2660-6.
50. REINPRECHT, L.; VIDHOLDOVÁ, Z. *Termodrevo – příprava, vlastnosti a aplikace*. 1. vyd. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene. 2008, 89 s. ISBN 978-80-228-1920-6.
51. SALCA, E. A.; HIZIROGLU, S. Evaluation of hardness and surface quality of different wood species as function of heat treatment. *Materials & Design (1980-2015)* [online]. 2014, 62, s. 416-423 [cit. 2022-03-15]. Dostupné online: <doi:10.1016/j.matdes.2014.05.029>. ISSN 02613069.
52. SANDBERG, D.; KUTNAR, A. Thermally modified timber: recent developments in Europe and North America [online]. 2015. [cit. 2022-01-05]. Dostupné online: <<http://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/2296/2278>>.
53. SIKORA, A.; KAČÍK, F.; GAFF, M. a kol. Impact of thermal modification on color and chemical changes of spruce and oak wood. *Journal of Wood Science* [online]. 2018, 64, s. 406–416 [cit. 2021-12-12] Dostupné online: <<https://www.proquest.com/docview/2259307353/fulltextPDF/7352E3741B754AD8PQ/1?accountid=119841>>. ISSN 1435-0211.
54. TAPPI TEST METHODS. *Tappi T 222 om-11. Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp*. Georgia: Tappi Press Atlanta, 14 s. ISBN 1-930657-33-1
55. TAPPI TEST METHODS. 2015h. *Tappi T 6 wd-73. Alcohol-Benzene Solubility of Wood*. Georgia: Tappi Press Atlanta. 2006. ISBN 1-930657-33-1.
56. TORNIAINEN, P.; POPESCU, C.-M.; JONES, D.; SCHARF, A.; SANDBERG, D. Correlation of Studies between Colour, Structure and Mechanical Properties of Commercially Produced ThermoWood® Treated Norway Spruce and Scots Pine. *Forests* [online]. 2021, 12, 9, s. 1 - 24 [cit. 2022-02-21]. Dostupné online: <doi:10.3390/f12091165>. ISSN 1999-4907.
57. TERINTE, N.; IBBETT, R.; SCHUSTER, K. C. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): Comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte* [online]. 2011, 89.1, s. 118-131. [cit. 2022-02-10]. Dostupné online: <https://www.researchgate.net/profile/Nicoleta-Terinte/publication/266593566_Overview_on_native_cellulose_and_microcrystalline_

- cellulose_I_structure_studied_by_X-ray_diffraction_WAXD_Comparison_between_measurement_techniques/links/59364e69a6fdcc89e70e276f/Overview-on-native-cellulose-and-microcrystalline-cellulose-I-structure-studied-by-X-ray-diffraction-WAXD-Comparison-between-measurement-techniques.pdf>.
58. TUONG, V. M.; LI, J. Effect of heat treatment on the change in color. *BioResources* [online]. 2010, 5.2, s. 1257-1267. Dostupné online: <https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_05_2_1257_Tuong_Li_Heat_Treatment_Color_Acacia/630>.
59. TRIBULOVÁ, T.; KAČÍK, F.; EVTUGUIN, D.V.; ČABALOVÁ, I. *Application of Analytical Techniques to Study Chemical Structure of Degraded Wood Components*. 1st edition. Zvolen: Technical University in Zvolen. 2017, 103 s. ISBN 978-80-228-3000-3.
60. TRIBULOVÁ, T.; KAČÍK, F.; EVTUGUIN, D. V. IMPACTS OF INORGANIC CHEMICALS USED FOR WOOD PROTECTION: A REVIEW. *ACTA FACULTATIS XYLOLOGIAE ZVOLEN* [online]. Zvolen, 2017, 59, 2, s. 5-22 [cit. 2022-03-17]. Dostupné online: <[doi:10.17423/afx.2017.59.2.01](https://doi.org/10.17423/afx.2017.59.2.01)>.
61. VACKOVÁ, K. *Úprava povrchových vlastností celulózových derivátů fyzikálními a chemickými postupy* [online]. Zlín. 2008 Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné online: <http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/5970/vackov%C3%A1_2008_bp.pdf?sequence=1>.
62. VELKOVÁ, V.; KAČÍKOVÁ, D.; KAČÍK, F.; BUBENÍKOVÁ K.; TREBULOVÁ, K. Tvorba prchavých produktov pri termickej degradácii retardačne upraveného jedľového dreva. *Tzbinfo* [online]. Zvolen: Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, 2018 [cit. 2022-01-04]. Dostupné online: <<https://stavba.tzb-info.cz/drevostavby/17526-tvorba-prchavych-produktov-pri-termickej-degradacii-retardacne-upraveneho-jedloveho-dreva>>.

63. VENHODOVÁ, E. *VLASTNOSTI DŘEVA RŮZNÉHO STÁŘÍ S OHLEDEM NA TEPELNÉ NAMÁHÁNÍ* [online]. Brno. 2012 Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. [cit. 2022-02-12] Dostupné online: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=48972.
64. VONDROVÁ, V. *Vybrané vlastnosti termicky modifikovaného dřeva*. Praha. 2017. Diplomová práce. Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta lesnická a dřevařská.
65. WIERCIGROCH, E.; SZAFRANIEC, E.; CZAMARA, K. a kol. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 2017, 185, s. 317-335 [cit. 2022-03-20]. Dostupné online: <doi:10.1016/j.saa.2017.05.045>. ISSN 13861425.
66. WOFFOVÁ, H. *Teplotní degradace dřeva s aplikací retardérů hoření* [online]. Brno. 2018 Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. [cit. 2022-02-12] Dostupné online: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=174257.
67. YUAN, J-M.; FENG, Y-R.; HE, L-P. Effect of thermal treatment on properties of ramie fibers. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2016, 133, s. 303-311 [cit. 2022-03-25]. Dostupné online: <doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.012>. ISSN 01413910.
68. ZEIDLER, A.; BORŮVKA, V. *Stavba a vlastnosti dřeva hospodářsky významných dřevin - podklady pro cvičení*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2016. ISBN 978-80-213-2674-3.
69. ZHAO, H.; KWAK, J.; CONRADZHANG, Z.; BROWN, H.; AREY, B.; HOLLADAY, J. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2007, 68, 2, s. 235-241 [cit. 2022-03-25]. Dostupné online: <doi:10.1016/j.carbpol.2006.12.013>. ISSN 01448617.

11.2 Internetové zdroje

1. INTERNATIONAL THERMOWOOD ASSOCIATION (ITWA, 2021). ThermoWood [online]. c/o Wood Focus Oy. Helsinki, Finland, 2021 [cit. 2022-01-08]. Dostupné online: <<https://www.thermowood.fi/1>>.
2. PANNAQ Qijuk. OHT process [online]. Německo. 2021 [cit. 2021-12-21]. Dostupné online: <<https://qijuk.com/pannaq>>.
3. PEFC. Co je PEFC. [online]. 2022 [cit. 2022-02-21]. Dostupné online: <<https://www.pefc.cz/pefc/>>.
4. PLATOWOOD. Platonising [online]. Arnhem. Nizozemsko. 2021. [cit. 2022-01-08]. Dostupné online: <<https://www.platowood.com/>>.
5. PROKOM. Tepelně upravené dřevo ThermoWood® - certifikáty [online]. 2022. [cit. 2022-01-18]. Dostupné online: <<https://www.prokom.cz/tepelne-upravene-drevo-thermowood/134-thermowood-tepelne-upravene-drevo-certifikaty>>.
6. TÜV SÜD. About CE. [online]. 2021 [cit. 2022-03-25]. Dostupné online: <www.tuvsud.com>.